C. LUCA O. ENEA

DETERMINAREA CONSTANTELOR ANALITICE

METODE ELECTROMETRICE ȘI OPTICE

Scanned with OKEN Scanner

C. LUCA O. ENEA

DETERMINAREA CONSTANTELOR ANALITICE

METODE ELECTROMETRICE ȘI OPTICE

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚĂ

Lucrarea de față reprezintă cursul cu același nume pe care unul dintre autori îl predă la Facultatea de chimie a Universității din București din anul 1963.

Obiectul acestui curs îl constituie metodele de determinare a unor constante de echilibru care sînt de primă utilitate pentru chimia analitică (constantele de aciditate, bazicitate, hidroliză, stabilitate a complecșilor, solubilitate etc.).

În elaborarea lucrării s-a urmărit să se pună la dispoziția studenților din ultimii ani de studii și a chimiștilor din laboratoarele de cercetare un îndrumar de lucru cît mai complet. Din acest motiv, nu ne-am rezumat la înșiruirea unor metode de determinare a constantelor analitice bazate pe măsurări electrometrice sau optice ci am căutat să sistematizăm aceste metode după următoarele criterii:

— se consideră toate echilibrele studiate ca echilibre de schimb donor-acceptor de tip $qB+pA \rightleftarrows B_qA_p$ *sau* $B+nA \rightleftarrows BA_n$ *în sensul teoriei lui Lewis (incluzînd aici compușii cu coordinați organici și minerali, complecșii protonici, hidroxo-complecșii etc.);*

— se dau forme generale de calcul al constantelor din date electrometrice sau optice folosind funcțiile de concentrație;

— se clasifică sistemele studiate în cadrul fiecărei metode fizice în funcție de numărul de specii chimice în echilibru.

Această sistematizare ne-a permis să prezentăm majoritatea metodelor date în literatura de specialitate într-un volum de pagini relativ restrîns.

Deoarece studenții care audiază acest curs cît și o mare parte din cercetătorii chimiști cărora li se adresează această carte, nu au urmat un curs de electrochimie generală, a fost necesară o prezentare succintă a noțiunilor de termodinamică

Scanned with OKEN Scanner

electrochimică care să ușureze înțelegerea capitolului destinat metodelor electrometrice.

Notațiile și nomenclatura folosite, au fost adaptate în mare măsură recomandărilor comisiilor specializate din cadrul Uniunii Internaționale de Chimie Pură și Aplicată (I.U.P.A.C.) și a Comitetului Internațional de Termodinamică și Cinetică Electrochimică (C.I.T.C.E.).

Așteptăm cu interes din partea cititorilor observațiile critice menite să contribuie la îmbunătățirea lucrării.

AUTORII

Scanned with OKEN Scanner

C U P R I N S

Prefață 3

Notații 9

1. **Introducere** 11

1.1. Constante analitice 11

1.2. Definiții 17

1.2.1. Echilibre de formare ale complecșilor. Complecși metalici, complecși protonici, hidroxocomplecși 17

1.2.1.1. Gruparea centrală B este cationul unui metal și ligandul A este o moleculă neutră sau un anion 19

1.2.1.2. Gruparea centrală B este un anion sau o moleculă cu caracter bazic în sensul teoriei lui Brönsted, iar ligandul A este ionul de hidrogen 20

1.2.1.3. Constante condiționale 21

1.2.1.4. Complecși micști 22

2. **Metode generale în studiul echilibrelor chimice în soluție** 23

2.1. Funcții de concentrație 23

2.1.1. Interpretarea și reprezentarea grafică a funcțiilor de formare 28

2.1.2. Calculul constantelor de stabilitate cu ajutorul funcțiilor de concentrație 32

2.1.2.1. Sisteme în care $N=1$ 32

2.1.2.2. Sisteme în care $N=2$ 34

2.1.2.3. Sisteme în care $N=3$ 42

2.1.2.4. Sisteme în care $N>3$ 47

2.2. Proprietăți fizice aditive 55

2.2.1. Metoda variațiilor continue 55

2.2.1.1. Determinarea coeficienților stoichiometrici q și p din studiul soluțiilor izomolare 57

2.2.1.2. Determinarea constantelor de stabilitate prin metoda variațiilor continue 70

2.2.1.3. Studiul complecșilor în mediu neapos 75

2.2.1.4. Studiul complecșilor ternari 76

2.2.1.5. Utilizarea metodei variațiilor continue 76

2.2.2. Metoda de analiză grafică logaritmică 77

2.2.3. Metoda lui S. M. Edmonds și N. Birnbaum 78

2.3. Complecși polinucleari 79

2.3.1. Complecși polinucleari de tip B_q 79

2.3.1.1. Obținerea datelor experimentale 79

2.3.1.2. Tratarea matematică a datelor experimentale 80

Scanned with OKEN Scanner

2.3.2. Complecşi polinucleari de tip $B_q A_p$ 85
2.3.2.1. Obţinerea datelor experimentale 86
2.3.2.2. Determinarea constantelor de stabilitate 94
2.3.2.3. Alte sisteme polinucleare 108
3. **Metode electrometrice pentru determinarea constantelor analitice** 115
3.1. Metode potenţiometrice 115
3.1.1. Noţiuni generale de termodinamică electrochimică 115
3.1.1.1. Sisteme electrochimice cu o singură fază 115
3.1.1.2. Sisteme electrochimice cu două faze 119
3.1.1.3. Celule galvanice 121
3.1.2. Activitatea ionilor în soluţie 128
3.1.2.1. Relaţiile fundamentale ale termodinamicii pentru sistemele de faze neconductoare 129
3.1.2.2. Relaţiile fundamentale ale termodinamicii pentru sisteme de faze conductoare 133
3.1.2.3. Potenţial chimic ionic compensat şi activitate ionică compensată 134
3.1.3. Electrozi utilizaţi în măsurările potenţiometrice 145
3.1.3.1. Potenţial relativ de electrod 145
3.1.3.2. Electrozi reversibili în raport cu ionii metalelor 148
3.1.3.3. Electrozi reversibili în raport cu ionii de hidrogen 153
3.1.3.4. Electrozi reversibili în raport cu anionul electroliţilor greu solubili 169
3.1.3.5. Electrozi reversibili în raport cu ligandul unui complex stabil. Electrozi metal-complex 171
3.1.4. Celule electrochimice utilizate în măsurările potenţiometrice 175
3.1.4.1. Celule fără joncţiune lichidă 175
3.1.4.2. Celule cu joncţiune lichidă 176
3.1.4.3. Măsurarea tensiunii electromotoare a celulelor electrochimice. Aparatură, tehnică de lucru 185
3.1.5. Studiul potenţiometric al echilibrelor chimice în soluţie 194
3.1.5.1. Determinarea compoziţiei complecşilor 194
3.1.5.2. Determinarea constantelor de stabilitate 200
3.2. Metode polarografice 217
3.2.1. Noţiuni generale asupra metodei polarografice 217
3.2.2. Influenţa reacţiilor chimice 227
3.2.3. Corelaţia dintre $\varepsilon_{1/2}$ şi constanta echilibrului chimic din reacţia $B+A \underset{K_2'}{\overset{K_1'}{\rightleftharpoons}} Ox \overset{ze}{\rightleftharpoons} Red$. Determinarea constantelor de echilibru din date polarografice 230
3.2.3.1. Reacţii de complexare 231
3.2.3.2. Constanta de echilibru a reacţiilor acid-bază 238
3.2.3.3. Oxidarea anodică a mercurului 242
3.2.4. Determinarea experimentală a curbelor $i=\varphi(\varepsilon)$ 246
3.2.4.1. Aparatura şi tehnica de lucru 246
3.2.4.2. Aspecte de ordin practic ale polarografiei 252

3.3. Metode conductometrice 255
3.3.1. Noţiuni generale asupra conductibilităţii soluţiilor de electroliţi 255
3.3.2. Măsurarea conductibilităţii electrice a soluţiilor. Aparatură şi tehnică de lucru 258
4. Metode optice 273
4.1. Spectrofotometria în vizibil şi ultraviolet 275
4.1.1. Generalităţi 275
4.1.1.1. Factorii ce influenţează absorbţia luminii 275
4.1.1.2. Determinări cantitative. Legile absorbţiei luminii 281
4.1.1.3. Aparatură, tehnică de lucru 284
4.1.2. Studiul spectrofotometric al echilibrelor în soluţie. Determinarea compoziţiei complecşilor 291
4.1.2.1. Puncte isosbestice 292
4.1.2.2. Funcţia de formare 297
4.1.2.3. Metoda coeficienţilor unghiulari 300
4.1.2.4. Metoda raţiilor molare 301
4.1.2.5. Metoda liniei drepte 303
4.1.2.6. Metoda absorbţiilor optice proporţionale 306
4.1.3. Determinarea constantelor de stabilitate 307
4.1.3.1. Sisteme cu un singur complex 309
4.1.3.2. Sisteme cu doi complecşi în echilibru 315
4.1.3.3. Sisteme cu mai mulţi complecşi în echilibru 319
4.1.3.4. Sisteme cu echilibre auxiliare 327
4.2. Absorbţiometrie în infraroşu 333
4.2.1. Generalităţi 333
4.2.2. Aparatură şi tehnică de lucru 337
4.2.2.1. Sursa de radiaţii 337
4.2.2.2. Cuvele pentru probe 337
4.2.2.3. Monocromatorul 338
4.2.2.4. Detectoare 338
4.2.2.5. Spectrofotometre pentru infraroşu 339
4.2.3. Determinarea constantelor de stabilitate 341
5. *p*H-ul 344
5.1. Generalităţi 344
5.2. Soluţii tampon 353
5.2.1. Factorii care modifică *p*H-ul soluţiilor tampon 354
5.2.1.1. Efectele diluţiei 355
5.2.1.2. Efectul de sare 355
5.2.1.3. Efectele variaţiei temperaturii 356
5.2.1.4. Efectul presiunii 357
5.2.2. Soluţii tampon etalon 357
5.2.2.1. Standarde primare 357
5.2.2.2. Standarde secundare 360
5.2.2.3. Amestecuri tampon 362
5.2.2.4. Utilizarea soluţiilor tampon 363

5.3. Măsurarea electrometrică a *p*H-ului 364
5.3.1. Măsurarea *p*-H-ului în soluţii concentrate de acizi şi baze tari 369
5.3.2. Măsurarea *p*H-ului în soluţii relativ concentrate de săruri 372
5.3.3. Măsurarea *p*H-ului în medii parţial apoase şi neapoase 374
5.4. Metode colorimetrice 376
5.4.1. Generalităţi 376
5.4.2. Tehnica măsurărilor colorimetrice de *p*H 378
5.4.3. Efectul de sare 381
5.4.4. Efectul mediului 384
5.4.5. Funcţii Hammett 386

Scanned with OKEN Scanner

NOTAȚII

A simbolul ligandului
$\mathbf{A}$ concentrația totală a ligandului A
a concentrația liberă de ligand A la echilibru
$a_i, \{i\}$ activitatea speciei i
a_i° parametrul dimensional al ionului
$\mathcal{A}$ simbolul ligandului auxiliar
$\mathcal{a}$ concentrația liberă de ligand auxiliar $\mathcal{A}$ la echilibru
B simbolul grupării centrale
$\mathbf{B}$ concentrația totală a grupării centrale B
b concentrația liberă a grupării centrale B la echilibru
$\mathcal{B}$ simbolul grupării centrale auxiliare
$\mathcal{b}$ concentrația liberă a grupării centrale auxiliare $\mathcal{B}$ la echilibru
$\mathcal{E}$ extincția optică
ε coeficientul molar de extincție
F funcția $= \dfrac{B-b}{a \cdot b}$
$\mathcal{F}$ numărul lui Faraday
$\mathbf{H}$ concentrația totală a ionilor de hidrogen
h concentrația liberă a ionilor de hidrogen la echilibru
i_d curentul de difuziune
I tăria ionică
$j, \mathcal{j}$ numărul de protoni legați de A sau $\mathcal{A}$
$J, \mathcal{J}$ numărul maxim de protoni legați de A sau $\mathcal{A}$
k constanta de viteză
K_n constanta succesivă stoichiometrică de stabilitate a complexului BA_n $K_n = \dfrac{[BA_n]}{[BA_{n-1}] \cdot a}$
T_{K_n} constanta succesivă termodinamică de stabilitate a complexului BA_n $T_{K_n} = \dfrac{\{BA_n\}}{\{BA_{n-1}\}\{A\}}$
K_W produsul ionic al apei
K_{a_j} constanta succesivă stoichiometrică de aciditate $K_{a_j} = \dfrac{[H_{j-1}A] \cdot h}{[H_jA]}$
K_{b_j} constanta succesivă stoichiometrică de bazicitate $K_{b_j} = \dfrac{[H_jA]\,[OH^-]}{[H_{j-1}A]}$
L produsul de solubilitate
$n, \mathcal{n}$ numărul de liganzi din complexul BA_n sau $B\mathcal{A}_n$
$N, \mathcal{N}$ numărul maxim de liganzi din complexul BA_n sau $B\mathcal{A}_n$
$\overline{n}, \overline{\mathcal{n}}$ numărul mediu de liganzi legați de gruparea centrală în complexul BA_n sau $B\mathcal{A}_n$
p numărul de liganzi A din complexul B_qA_p
P numărul maxim de liganzi A din compusul B_qA_p

p numărul mediu de liganzi legați de gruparea centrală în complexul B_qA_p

P_i presiunea parțială a unui component gazos i

R constanta gazelor

S solubilitatea

T temperatura în °K

t temperatura în °C

$\mathcal{U}$ tensiunea electrică a unei celule electrochimice

$\mathcal{U}_{rev}$ tensiunea electrică reversibilă a unei celule electrochimice $\mathcal{U}_{rev} = -\varepsilon$

u mobilitatea ionică

z numărul de electroni în procesele redox

$\frac{n}{a}$ funcția Fronaeus, $\frac{n}{a} = \frac{A-a}{B \cdot a}$

q numărul de grupări centrale B din complexul B_qA_p

$\bar{q}$ numărul mediu de grupări centrale B legate de ligandul A în complexul B_qA_p

Q numărul maxim de grupări centrale B din complexul B_qA_p

α_c raportul de formare al complexului BA_c în seria de complexi BA_n, $\alpha_c = \frac{[BA_c]}{B}$

T_{β_n} constanta termodinamică totală de stabilitate a complexului BA_n, $T_{\beta_n} = \frac{[BA_n]}{[B][A]^n}$

β_n constanta stoichiometrică totală de stabilitate a complexului BA_n, $\beta_n = \frac{[BA_n]}{b \cdot a^n}$

β_{a_j} constanta totală de aciditate, $\beta_{a_j} = \frac{a \cdot h^j}{[H_jA]}$

β_{b_j} constanta totală de bazicitate, $\beta_{b_j} = \frac{[H_j\,A]\,[OH^-]^j}{a}$

β_{qp} constanta totală de stabilitate a complexului $B_q\,A_p$

γ_i coeficientul de acivitate a speciei i

ε constanta dielectrică

ε tensiunea chimică de electrod (potențial de electrod)

ε tensiunea chimică a unei celule electrochimice (tensiunea electromotoare)

ε_j potențial de joncțiune lichidă

ε_d potențial de difuziune

ε_l potențial de lichid

$\varepsilon_{1/2}$ potențial de semiundă

ψ funcția $\psi = \frac{B}{b} = \alpha_0^{-1}$

$\bar{\nu}$ funcția $\bar{\nu} = \frac{A-a}{B-b}$

μ_i^α potențialul chimic al componentului i în faza α

$\bar{\mu}_i^\alpha$ potențialul electrochimic al componentului i în faza α

λ lungimea de undă

Λ conductibilitatea echivalentă

Λ_∞ conductibilitatea echivalentă limită

$\varkappa_n$ constanta totală de hidroliză, $\varkappa_n = \frac{[B(OH)_n]h^n}{b}$

[ ] concentrație molară

1

INTRODUCERE

1.1 CONSTANTE ANALITICE

Elaborarea, perfecţionarea şi selecţionarea metodelor de analiză chimică, presupune ca cercetătorul sau chimistul analist să cunoască îndeaproape echilibrele chimice care se stabilesc în soluţie, între speciile chimice analizate, reactivii folosiţi şi mediul de reacţie. Interpretarea cantitativă a proceselor analitice presupune deci cunoaşterea sau determinarea constantelor echilibrelor ce au loc în soluţie. Valorile acestor constante sînt utilizate apoi pentru a prevedea condiţiile optime de formare a unor compuşi chimici cu proprietăţi adecvate metodelor de analiză [1, 2, 3]. Se poate astfel favoriza formarea unor compuşi intens coloraţi, greu solubili, extractibili în solvenţi organici sau care se pot sorbi pe o coloană cromatografică etc.

O serie de constante de echilibru, indispensabile oricărui studiu în domeniul chimiei analitice, cum sînt: *constanta de aciditate, constanta de bazicitate, constanta de hidroliză, constanta de stabilitate, produsul de solubilitate* ş. a. se mai denumesc în mod general *constante analitice*. Ele caracterizează cantitativ *proprietăţile analitice* ale diverselor specii chimice în soluţie, ca: aciditatea, bazicitatea, solubilitatea, stabilitatea etc.

Deosebit de utilă pentru interpretarea proceselor ce au loc în soluţie şi pentru stabilirea condiţiilor experimentale de lucru, este şi corelarea constantelor de echilibru cu funcţiile termodinamice.

Cunoaşterea constantelor de echilibru şi a funcţiilor termodinamice şi interpretarea lor în legătură cu structura ionilor şi a moleculelor analizate, pe de o parte, şi cu parametrii mediului de reacţie (natura solventului, temperatura, tăria ionică etc.), pe de altă parte, fac posibilă conducerea raţională a cercetărilor şi aplicaţiilor practice în domeniul chimiei analitice. Aceasta este de altfel linia pe care trebuie să se dezvolte orice studiu în această disciplină. Dispunînd de date complete asupra echilibrelor chimice ce au loc în soluţie, chimistul analist poate nu numai să selecţioneze metoda cea mai adecvată scopului urmărit, dar poate să şi întrevadă metode şi principii noi de analiză.

Urmînd această cale chimistul analist renunţă la încercările empirice şi împleteşte armonios cercetarea fundamentală cu cea aplicativă. Sînt numeroase exemple care ilustrează succesele acestei orientări în chimia analitică

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, studiul proprietăţilor analitice ale unor clase de combinaţii complexe formate de ionii metalelor cu liganzi organici a generat *teoria grupărilor analitice funcţionale şi active* [4], care a aşezat pe baze raţionale folosirea reactivilor organici în analiza chimică.

Studiul comparativ al constantelor de stabilitate ale complecşilor formaţi de ionii metalelor cu liganzii polidentaţi a condus pe G. *Schwarzenbach* şi *R. Pribil* la iniţierea unui domeniu nou al chimiei analitice, „complexonometria" [1, 2, 5]. Acest domeniu se dovedeşte azi deosebit de util, atît în analiza chimică propriu-zisă, cît şi în separarea cantitativă a elementelor.

Studii similare au condus recent pe *M. Tanaka* [6] la introducerea în chimia analitică a noţiunii de *„soluţie tampon ligand"*, prin care se înţelege soluţia care conţine un ion metalic şi un ligand într-un raport de concentraţii care asigură menţinerea concentraţiei ligandului necomplexat la o valoare fixă şi bine definită. Controlînd în acest fel concentraţia ligandului liber în soluţie, se poate favoriza formarea unor compuşi sau împiedicarea altora, în funcţie de constantele de stabilitate ale acestora. Aceste soluţii vor aduce servicii însemnate metodelor de separare şi, de asemenea, vor extinde posibilităţile de analiză în prezenţă prin metode gravimetrice, spectrofotometrice, polarografice, bazate pe repartiţie, schimb ionic etc. Folosirea soluţiilor tampon ligand în chimia analitică, constituie un exemplu de corelare a proprietăţilor analitice ale combinaţiilor complexe cu mediul de reacţie controlat şi dirijat.

Un alt exemplu care ilustrează utilitatea cunoaşterii constantelor de echilibru în chimia analitică îl constituie aportul adus acestei discipline de utilizarea *reacţiilor concurente*. Dacă două reacţii chimice, dintre care una este uşor de urmărit, decurg dependent una de alta, studierea uneia permite să se tragă concluzii asupra celeilalte. Cunoscînd constantele de echilibru care caracterizează cele două reacţii, se pot alege sisteme adecvate unor metode indirecte de analiză. Recent, această idee a stat la baza realizării unui nou tip de electrod numit *electrod metal-complex*, care permite determinarea cantitativă a unui număr mare de compuşi chimici organici şi anorganici [7, 8].

Studiul comparativ al constantelor analitice, este deosebit de util şi pentru rezolvarea unor probleme privind structura combinaţiilor chimice. Noţiunea de *constantă analitică* presupune deci o sferă mai largă a caracterizării unei specii chimice, corelînd proprietatea analitică cu structura compusului analizat.

În cele ce urmează vor fi prezentate cîteva exemple menite să ilustreze utilitatea cunoaşterii şi determinării constantelor analitice în probleme de corelare a proprietăţilor cu structura.

Studiind un număr de sisteme de formare a unor complecşi succesivi cu liganzi neutri şi ionici, v a n P a n t h a l e o n v a n E c k [9] stabileşte, pentru o serie de cazuri, următoarea dependenţă a constantei succesive de stabilitate de ordin n în funcţie de $(n-1)$:

$$\lg K_n = \lg K_1 - 2\,x(n-1), \qquad (1)$$

în care x este un parametru caracteristic pentru fiecare sistem. Relaţia (1) arată deci o dependenţă liniară între K_n şi $(n-1)$, ceea ce presupune, pentru

raportul $\frac{\lg K_n}{\lg K_{n-1}}$, valori aproximativ constante. În tabela 1.1 se dau cîteva exemple de complecşi ai zincului la care se verifică relaţia (1).

Tabela 1.1

Constantele succesive de stabilitate ale complecşilor de zinc cu amoniac, imidazol şi metil-imidazol la 25°C şi tărie ionică $I = 0{,}15 - 0{,}16$

Constanta succesivă de stabilitate	Amoniac [10]	Imidazol [11]	Metil-imidazol [11]
$\lg K_1$	2,37	2,57	2,44
$\lg K_2$	2,44	2,36	2,53
$\lg K_3$	2,50	2,22	2,64
$\lg K_4$	2,15	2,01	2,38

Pe de altă parte, variaţia cu temperatura a constantelor succesive de stabilitate $\left(\frac{\mathrm{d} \lg K_n}{\mathrm{d}T}\right)$ şi valorile entalpiilor ΔH_n rămîn constante pentru un număr foarte mare de complecşi cu liganzi neutri [10]. Aceste observaţii arată că termenul entalpiilor din ecuaţia:

$$2{,}303\, RT \lg \frac{K_n}{K_{n-1}} = T\,(\Delta S_n - \Delta S_{n-1}) - (\Delta H_n - \Delta H_{n-1}) \qquad (2)$$

este în acest caz practic egal cu zero, iar raportul $\lg \frac{K_n}{K_{n-1}}$ este dat de fapt de termenul entropiilor. Evident, în cazul complecşilor din tabela 1.1 şi termenul entropiilor este practic egal cu zero, acest lucru dovedindu-se de altfel prin măsurări calorimetrice. Raportul $\frac{K_n}{K_{n-1}}$ este deci în aceste cazuri egal cu 1.

Majoritatea combinaţiilor complexe cu liganzi neutri şi ionici se comportă însă diferit de cei discutaţi mai sus (v. tabela 1.1), raportul $\frac{K_n}{K_{n-1}}$ micşorîndu-se simţitor o dată cu creşterea lui n. În toate aceste cazuri, termenul entalpiilor fiind egal cu zero, este de aşteptat ca valorile ΔS_n să varieze apreciabil cu n. Acest lucru se constată experimental şi este atribuit efectelor sterice şi interacţiunilor electrostatice care se accentuează o dată cu creşterea numărului de liganzi n. Valoarea diferită de zero a raportului $\lg \frac{K_n}{K_{n-1}}$ este interpretată de asemenea şi ca o dovadă a legăturilor π între ionul metalului şi ligand.

În tabela 1.2 sînt date cîteva exemple de complecşi ale căror constante succesive K_n variază apreciabil cu n.

Din cele expuse mai sus rezultă că variaţia raportului $\lg \frac{K_n}{K_{n-1}}$ în funcţie de n poate da indicaţii asupra interacţiunilor dintre gruparea centrală şi ligand

Tabela 1.2

Constantele succesive de stabilitate ale cîtorva complecşi la care se constată fenomene sterice şi interacţiuni electrostatice între moleculele sau ionii ce alcătuiesc ligandul ($T = 25 - 30°C$)

Cation	Ligand	lg K_1	lg K_2	lg K_3	lg K_4	lg K_5	lg K_6
Ni^{2+}	NH_3	2,79	2,24	1,73	1,19	0,75	0,03
Ni^{2+}	en	7,66	6,40	4,53	—	—	—
Co^{2+}	en	5,89	4,88	3,10	—	—	—
Fe^{2+}	en	4,28	3,25	1,99	—	—	—
Al^{3+}	F^-	6,13	5,02	3,85	2,75	1,62	0,47
In^{3+}	F^-	3,70	5,06	4,70	3,55	—	—
In^{3+}	CH_3COO^-	3,51	2,44	1,95	—	—	—
Cd^{2+}	CN^-	5,54	5,06	4,70	3,55	—	—
Zn^{2+}	hidrazină	2,40	1,80	1,30	0,80	—	—

en = etilendiamina.

şi dintre moleculele sau ionii ligandului însuşi. Aceste interacţiuni, care sînt corelate în primul rînd cu variaţia termenului entropiilor din ecuaţia (2), conduc la variaţii ale raportului $\lg \frac{K_n}{K_{n-1}}$ în funcţie de n, care nu depăşesc însă 1—1,5 unităţi logaritmice. Existenţa în anumite cazuri a unor valori $\lg \frac{K_n}{K_{n-1}}$ anormal de mari, este dovada unor schimbări profunde în structura combinaţiilor pe care le formează gruparea centrală cu numere diferite de liganzi.

Astfel, raportul $\lg \frac{K_3}{K_2}$ pentru halogenurile şi aminele complexe de Hg (II) sînt, aşa cum se vede din tabela 1.3 de ordinul de mărime a 6—7 unităţi logaritmice [12].

Tabela 1.3

Constantele succesive de stabilitate ale unor complecşi ai Hg(II) la 25°C

Sistemul	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	$pK_3 - pK_2$
Hg—I	12,87	10,95	3,78	2,23	−7,17
Hg—Cl	5,27	7,51	1,14	1,00	−6,37
$Hg-NH_3$	8,80	8,70	1,00	0,78	−7,70

Studii cu raze X asupra complecşilor de Hg (II) au dovedit o structură liniară pentru $Hg X_2$ şi structuri tetraedrice pentru complecşii superiori [13].

În mod similar, valorile mari ale raportului $\frac{K_3}{K_2}$ la complecşii de Cu (II) cu etilendiamina sau raportul $\frac{K_2}{K_1}$ anormal pentru complecşii Cu(II) cu liganzi cvadridentaţi [14—16] sînt atribuite tranziţiei de la structuri octaedrice la

Scanned with OKEN Scanner

complecşii superiori, la structuri tetragonale sau planare la complecşii inferiori.

Tot astfel, raportul anormal $\frac{K_4}{K_3}$ la complecşii de Fe (III) cu clorul este atribuit trecerii de la hibridizarea sp^3 la sp^3d^2.

În general aceste anomalii sînt însoţite de valori neobişnuite ale termenilor entalpiilor şi entropiilor din ecuaţia (2). Adesea însă termenul entalpiilor este normal, pe cînd cel al entropiilor este anormal. Acest lucru se constată de exemplu, la aminele complexe de Cd (II). Dimpotrivă, la complecşii de Cu (II) cu etilendiamina, de exemplu, la care se constată o valoare anormală a raportului $\frac{K_3}{K_2}$, este afectat termenul entalpiilor ($\Delta H_3 - \Delta H_2 = 12$ kcal/mol).

În cazul existenţei unor efecte sterice în molecula complecşilor, aceste efecte trebuie să se accentueze pe măsură ce numărul de liganzi este mai mare şi deci se vor constata variaţii din ce în ce mai mari ale raportului $\frac{K_n}{K_{n-1}}$. În tabela 1.4 se arată în acest sens exemplul complecşilor Ni (II) cu etilendiamine substituite la azot cu diferiţi radicali alchilici. Se poate observa că raporturile $\lg \frac{K_3}{K_2}$ sînt mult mai mari decît $\lg \frac{K_2}{K_1}$. Totodată, compararea constantelor de stabilitate ale complecşilor unui ion metalic cu liganzi de diferite dimensiuni, sau ale complecşilor mai multor ioni cu dimensiuni diferite cu acelaşi ligand, poate pune în evidenţă existenţa efectelor sterice.

Tabela 1.4

Efecte sterice la complecşi de Ni(II) cu etilendiamine substituite la azot ($R'HN-CH_2-CH_2-NHR''$) la 25°C şi $I=0{,}5$ [17]

R'	R''	$\lg K_2/K_1$	$\lg K_3/K_2$
H	H	−1,12	−1,43
CH_3-	H	−1,62	−3,73
C_2H_5-	H	−1,48	−3,30
CH_3-	CH_3-	−2,38	−3,23

Au fost făcute numeroase ipoteze cu privire la variaţia anormală a constantelor de bazicitate la aminele alchilice primare, secundare şi terţiare [18]. Dintre acestea, ipoteza lui *H.C.* Brown [19], care explică bazicitatea mică a aminelor terţiare în raport cu aminele secundare şi primare printr-un efect de împiedicare sterică a fixării protonului la atomul de azot aminic, a fost confirmată printr-un studiu comparativ al constantelor de stabilitate ale unor complecşi formaţi de aceste amine cu ionii metalici. În tabela 1.5 sînt date constantele de stabilitate ale aminelor complexe de Ag (I) cu aminele alchilice şi, comparativ, constantele de bazicitate ale acestora.

Din tabela 1.5 se poate observa că introducerea radicalilor alchilici în mo-

Tabela 1.5

Efectul steric la aminele complexe de Ag (I) de tipul $[Ag\,A_2]^+$

Amina	$\lg K$ la 25°C	$-\lg K_b$ la 16°C
CH_3NH_2	7,04	3,36
$(CH_3)_2NH$	5,91	3,29
$(CH_3)_3N$	3,11	4,20
$C_2H_5-NH_2$	7,76	3,33
$(C_2H_5)_2NH$	6,37	3,02
$(C_2H_5)_3N$	4,27	3,26
NH_3	—	4,75

Scanned with OKEN Scanner

lecula amoniacului face să crească în general bazicitatea aminelor obţinute, datorită efectului $+I$ (donor de electroni) al acestor radicali. Aminele terţiare sînt totuşi baze mai slabe decît aminele secundare şi acest lucru este atribuit de H. C. B r o w n unui efect steric. Aminele au configuraţie tetraedrică cu atomul de azot în centru şi un vîrf ocupat de electronii neparticipanţi. Cei trei substituienţi ai aminei terţiare sînt puţin deviaţi de la poziţia tetraedrică, prin respingeri reciproce, iar în momentul fixării protonului aceştia sînt forţaţi să se apropie, adoptînd o configuraţie mai apropiată de cea tetraedrică. Prin aceasta ia naştere în moleculă o tensiune care se opune formării ionului amoniu, deci bazicitatea aminei se micşorează. Dacă se admite ipoteza lui B r o w n, este de aşteptat ca fixarea la dubletul de electroni al aminelor a unor cationi de dimensiuni mai mari decît protonul să se facă mult mai greu şi deci complecşii aminici ai metalelor să fie instabili în cazul aminelor terţiare. De asemenea, este de aşteptat ca efectul steric să fie vizibil în acest caz şi la aminele secundare. Aceste cerinţe ale ipotezei sterice a lui B r o w n sînt într-adevăr constatate, aşa cum se vede în tabela 1.5. În mod similar se comportă şi aminele complexe ale altor cationi de dimensiuni mari.

Efecte sterice complexe au fost puse în evidenţă prin studiul constantelor de bazicitate la aminele alchilate la azot [19]. A fost confirmată cu această ocazie ipoteza lui P a u l i n g - W h e l a n d, după care bazicitatea mică a aminelor aromatice în raport cu aminele alifatice este cauzată de conjugarea de tip p-π a azotului cu ciclul. Conform acestei ipoteze trebuie admisă condiţia de coplanaritate în grupa de atomi $>C=N\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}$. În cazul anilinelor alchilate la azot, această coplanaritate este împiedicată de prezenţa hidrogenului din *orto*, aşa cum se poate vedea pe figura 1.1, în care se reprezintă sferele de influenţă ale hidrogenului din orto şi ale grupelor metil în N-dimetilanilină. Această împiedicare a coplanarităţii duce la o diminuare a conjugării p-π şi, ca atare, la o creştere a bazicităţii [20, 21]. Această *împiedicare sterică de conjugare* explică de altfel foarte bine creşterea bazicităţii la

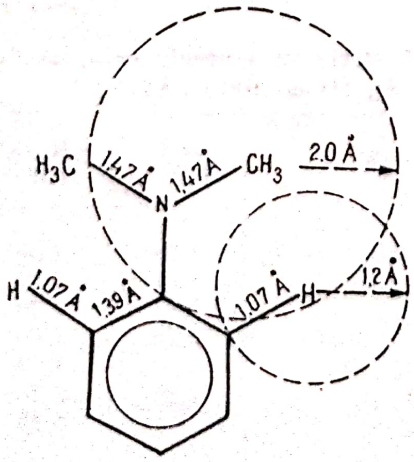


Fig. 1.1. Sferele de influenţă ale hidrogenului din orto şi ale grupărilor metil din N-dimetil-anilină.

anilinele N-dialchilate în raport cu cele N-monoalchilate, creșterea bazicității pe măsură ce cresc dimensiunile grupelor alchil legate de azot și, de asemenea, creșterea mare a bazicității *o*-toluidinelor N-alchilate în raport cu anilinele N-alchilate (tabela 1.6).

Tabela 1.6

Constantele de bazicitate ale anilinelor și o-toluidinelor N-alchilate, la 25°C

R	$-\lg K_b$		
	$R-NH-C_6H_5$	$R_2N-C_6H_5$	$R_2N-C_6H_5-C_6H_5$
H	9,42	9,42	9,61
CH_3-	9,15	8,94	8,14
C_2H-	8,98	7,44	6,82

Studiul comparativ al constantelor de stabilitate ale complecșilor formați de aceste amine cu diferiți ioni metalici a arătat, în afara împiedicării sterice de conjugare, și existența unei împiedicări sterice directe a grupelor substituite la azot.

Concluziile cu caracter general ce se desprind din astfel de studii sînt deosebit de utile chimiei analitice, deoarece permit să se prevadă proprietățile analitice ale diferiților compuși chimici [22—24]

1. 2. DEFINIȚII

1.2.1. ECHILIBRE DE FORMARE ALE COMPLECȘILOR. COMPLECȘI METALICI COMPLECȘI PROTONICI, HIDROXOCOMPLECȘI

Dacă două specii chimice A și B se găsesc concomitent în soluție, ele pot reacționa formînd unul sau mai mulți compuși cu formula generală B_qA_p, în care $q \geqslant 1$ și $q \geqslant 0$. Se poate scrie deci, în general, echilibrul:

$$qB+pA \rightleftarrows B_qA_p. \qquad (3)$$

În mod obișnuit, specia B este denumită *grupare centrală*, iar A *ligand adend* sau coordinat.

Cînd $q>1$, echilibrul (3) se referă la *compuși polinucleari*. Acest tip de complecși va fi studiat într-un capitol special al acestei cărți (v. Cap. 2).

În cazul particular al *compușilor mononucleari* ($q=1$), echilibrul (3) se va scrie pentru ușurință și diferențiere de compușii polinucleari, în formă:

$$B+nA \rightleftarrows BA_n. \qquad (4)$$

Echilibrul (4) în care se formează compusul BA_n presupune însă existența în soluție și a speciilor complexe inferioare BA_{n-1}; BA_{n-2}, etc. și de aceea

procesul trebuie considerat luîndu-se în seamă toate speciile chimice prezente în soluţie. Se poate scrie astfel:

$$\begin{aligned} &B+A \rightleftarrows BA \\ &B+2\,A \rightleftarrows BA_2 \\ &B+3\,A \rightleftarrows BA_3 \\ &- - - - - \\ &- - - - - \\ &B+nA \rightleftarrows BA_n \end{aligned} \qquad (5)$$

Aplicînd legea acţiunii maselor echilibrelor (5), se definesc *constantele termodinamice de echilibru*:

$$\begin{aligned} T_{\beta_1} &= \frac{\{BA\}}{\{B\}\{A\}} \\ T_{\beta_2} &= \frac{\{BA\}}{\{B\}\{A\}^2} \\ &- - - - - \\ T_{\beta_n} &= \frac{\{BA_n\}}{\{B\}\{A\}^n}. \end{aligned} \qquad (6)$$

Constantele $T_{\beta_1}, T_{\beta_2} \ldots T_{\beta_n}$ se mai denumesc *constante termodinamice totale de stabilitate sau de formare*.

Speciile $BA, BA_2 \ldots BA_n$ se găsesc însă în echilibru şi de aceea se pot scrie echilibrele consecutive:

$$\begin{aligned} &B+A \rightleftarrows BA \\ &BA+A \rightleftarrows BA_2 \\ &BA_2+A \rightleftarrows BA_3 \\ &- - - - - \\ &- - - - - \\ &BA_{n-1}+A \rightleftarrows BA_n \end{aligned} \qquad (7)$$

Aplicînd legea acţiunii maselor echilibrelor (7) se definesc *constantele termodinamice succesive de stabilitate*:

$$\begin{aligned} T_{K_1} &= \frac{\{BA\}}{\{B\}\{A\}} \\ T_{K_2} &= \frac{\{BA_2\}}{\{BA\}\{A\}} \\ &- - - - - \\ T_{K_n} &= \frac{\{BA_n\}}{\{BA_{n-1}\}\{A\}}. \end{aligned} \qquad (8)$$

Scanned with OKEN Scanner

Constantele termodinamice totale și succesive de stabilitate sînt corelate prin relația:

$$T_{\beta_n} = T_{K_1} \cdot T_{K_2} \cdot T_{K_3} \cdots T_{K_n} = \prod_1^N T_{K_n}. \tag{9}$$

Constantele termodinamice de stabilitate, fiind raporturi ale activităților speciilor ce iau parte la echilibru, depind deopotrivă de tăria ionică a soluției (I) și de scara în care sînt exprimate activitățile.

Menținînd tăria ionică a soluției la o valoare constantă, caz în care coeficienții de activitate ai tuturor speciilor ce iau parte la echilibru rămîn de asemenea constanți, constantele de stabilitate se pot exprima în termeni de concentrație. Se definesc astfel *constantele stoichiometrice de stabilitate* sau *de formare*:

$$\beta_n = \frac{[BA_n]}{[B]\,[A]^n} = T_{\beta_n} \cdot \frac{\gamma_B \cdot \gamma_A^n}{\gamma_{BA_n}} \tag{10}$$

$$K_n = \frac{[BA_n]}{[BA_{n-1}]\,[A]} = T_{K_n} \cdot \frac{\gamma_{BA_{n-1}} \cdot \gamma_A}{\gamma_{BA_n}} \tag{11}$$

În relațiile (10) și (11), prin γ s-au notat coeficienții de activitate în aceeași scară de concentrație ca și constanta stoichiometrică de stabilitate.

Reciproca oricărei constante de stabilitate sau de formare ($1/\beta_n$, $1/K_n$) se numește adesea *constantă de instabilitate* sau *de disociere*.

Constantele de stabilitate definite mai sus au fost scrise pentru cazul general al echilibrului (4). În funcție de natura grupării centrale B și a ligandului A se disting mai multe cazuri particulare.

1.2.1.1 **Gruparea centrală B este cationul unui metal și ligandul A este o moleculă neutră sau un anion.** Acesta este cazul echilibrelor de formare ale complecșilor metalici pentru care notațiile și definițiile stabilite mai sus rămîn neschimbate, cu excepția echilibrelor de formare ale *hidroxocomplecșilor*. Constanta de stabilitate a acestora, referitoare la echilibrul:

$$B + n\,\mathrm{HOH} \rightleftarrows B(\mathrm{OH})_n + n\,\mathrm{H^+} \tag{12}$$

se definește prin:

$$\chi_n = \frac{[B(\mathrm{OH})_n]\,[\mathrm{H^+}]^n}{[B]} \tag{13}$$

χ_n se numește *constantă totală de hidroliză*. Se poate observa că:

$$\chi_n = \frac{[B(\mathrm{OH})_n]\,K_w^n}{[B]\,[\mathrm{OH^-}]_n} = \beta_n \cdot K_w^n \tag{14}$$

unde K_w este *produsul ionic al apei*.

1.2.1.2. **Gruparea centrală B[1] este un anion sau o moleculă cu caracter bazic în sensul teoriei lui Brönsted, iar ligandul A este ionul de hidrogen.** Notînd numărul de liganzi cu j (pentru a face deosebire între complecşii protonici şi complecşii metalici) se poate scrie:

$$B+j\,H^+ \rightleftarrows H_j B \tag{15}$$

şi

$$\beta_j = \frac{[H_j B]}{[H^+]^j\,[B]}. \tag{16}$$

β_j se numeşte *constantă totală de formare a acidului*.
Evident, pentru echilibrul parţial

$$H_{j-1} B+H^+ \rightleftarrows H_j B \tag{17}$$

se defineşte constanta succesivă de formare a acidului K_j:

$$K_j = \frac{[H_j B]}{[H^+]\,[H_{j-1} B]}. \tag{18}$$

Adesea sînt utilizate valorile inverse ale acestor constante:

$$\beta_{a_j} = \frac{1}{\beta_j} = \frac{[H^+]^j\,[B]}{[H_j B]} \tag{19}$$

numite *constante totale de aciditate sau de disociere acidă*,

$$K_{a_j} = \frac{1}{K_j} = \frac{[H^+]\,[H_{j-1} B]}{[H_j B]} \tag{20}$$

numite *constante succesive de aciditate* sau *de disociere acidă*.

Pentru soluţiile apoase echilibrul (15) poate fi scris şi sub forma:

$$B+j\,HOH \rightleftarrows H_j B+j\,OH^-, \tag{21}$$

pentru care se defineşte *constanta totală de bazicitate*:

$$\beta_{b_j} = \frac{[H_j B]\,[OH^-]^j}{[B]}. \tag{22}$$

În mod similar, pentru echilibrul

$$H_{j-1}+HOH \rightleftarrows H_j B+OH^- \tag{23}$$

se defineşte *constanta succesivă de bazicitate*:

$$K_{bj} = \frac{[H_j B]\,[OH^-]}{[H_{j-1}]\,[B]}. \tag{24}$$

[1] Ţinînd seama de faptul că în echilibrul general (4), nu gruparea centrală B ci ligandul A poate fi adesea un acid sau o bază, ar fi mai logic ca în echilibrele (15), (17), (21) şi (23), precum şi în expresiile constantelor acestor echilibre, să se scrie A în loc de B. În 1.2.1.2. s-a preferat notarea cu B reprezentînd gruparea centrală pentru a păstra o unitate în întreg capitolul. În restul cărţii se vor nota însă acizii (pentru evitarea confuziilor) cu H_jA.

Se poate observa că:

$$\beta_{b_j} = \frac{[H_j B] \cdot K_w^j}{[H^+]^j [B]} = \beta_j \cdot K_w^j = \frac{K_w^j}{\beta_{a_j}} \tag{25}$$

și

$$K_{b_j} = \frac{[H_j B] \cdot K_w}{[H^+] [H_{j-1} B]} = K_j \cdot K_w = \frac{K_w}{K_{a_j}}. \tag{26}$$

Constantele de aciditate și bazicitate, definite mai sus, pot fi corelate deci prin intermediul produsului ionic al apei. Aceste constante se mai numesc și *constante de tip Brönsted*. În cazul considerării echilibrelor de formare a acizilor și bazelor în alt solvent protonic, în locul produsului ionic al apei se va scrie în relațiile (25) și (26) *constanta de autoprotoliză* a solventului considerat.

Echilibrele și constantele definite mai sus derivă din cazul general al complecșilor mononucleari și au fost particularizate pentru complecșii metalici, hidroxocomplecși și complecșii protonici. În toate cazurile s-a luat în considerare formarea unei singure serii de complecși, fără a se ține seama de echilibrele competitive care pot însoți formarea seriei considerate.

1.2.1.3. **Constante condiționale.** Dacă B este un cation hidrolizabil, iar A este un ligand organic, este posibil ca în paralel cu echilibrele de formare ale complecșilor BA_n să se stabilească și alte echilibre competitive care în funcție de natura lui A și B să ducă la formarea de complecși de tip $B(OH)_n$ și H_jA. În acest caz, concentrațiile totale ale lui B și A se pot scrie:

$$\mathbf{B} = b + \sum_1^N [BA_n] + \sum_1^N [B(OH)_n] \tag{27}$$

$$\mathbf{A} = a + \sum_1^N n[BA_n] + \sum_1^J [H_j A]. \tag{28}$$

Din care:

$$b = \mathbf{B} - \sum_1^N \beta_n \cdot b \cdot a^n - \sum_1^N \frac{\chi_n \cdot b}{h^n} \tag{29}$$

$$a = \mathbf{A} - \sum_1^N n\beta_n \cdot b \cdot a^n - \sum_1^J \beta_j \cdot a \cdot h^j, \tag{30}$$

în care a, b și h reprezintă concentrațiile la echilibru pentru A, B și respectiv pentru ionii de hidrogen. Din (29) și (30) se poate observa că în acest caz concentrațiile la echilibru ale speciilor reactante A și B depind de concentrația ionilor de hidrogen, deci de pH-ul soluției. Dacă nu se ține seama de echilibrele secundare de disociere a ligandului și de hidroliză a ionului metalic, se poate defini constanta condițională de stabilitate β'_n ca fiind:

$$\beta'_n = \frac{[BA_n]}{b' \cdot a'^n}, \tag{31}$$

în care b' este concentrația totală a grupului central B nelegat cu A și a' este concentrația totală a ligandului A nelegat cu B.

Evident, constanta β'_n este funcţie de pH-ul soluţiei şi trebuie determinată deci de o valoare anumită a concentraţiei ionilor de hidrogen.

1.2.1.4. **Complecşi micşti.** În cazul formării complecşilor cu doi liganzi A şi $\mathcal{A}$ se defineşte constanta totală de stabilitate de tipul:

$$\beta_{nn} = \frac{[BA_n \mathcal{A}_n]}{[B]\,[A]^n\,[\mathcal{A}]^n}. \qquad (32)$$

BIBLIOGRAFIE

1. Ringbom, A., *Complexation in analytical chemistry*. New York, London, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, 1963.
2. Pribil, R., *Complexonii în chimia analitică*. Bucureşti, Editura tehnică, 1961.
3. Liteanu, C., *Chimia analitică cantitativă, Volumetria*. Bucureşti, Editura didactică, şi pedagogică, 1964.
4. Kulberg, L. M., *Organiceskie reaktivî v analiticeskoi himii*. Moskva, Goshimizdat, 1950.
5. Schwarzenbach, G., *The General, Selectiv, and Specific Formation of Complexes by Metallic Cations. Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*. Vol. III, New York, Academic Press, 1961.
6. Tanaka, M., „Anal. Chim. Acta", *29*, 193 (1963).
7. Luca, C., Magearu, V., Popa, Gr., „J. Electroanal. Chem.," *12*, 45 (1966).
8. Magearu, V., Luca, C., Teodorescu, M., „J. Electroanal. Chem.", *12*, 148 (1966).
9. C. L. van Panthaleon van Eck, „Rec. Trav. chim." Pays-Bas, *72*, 529 (1953).
10. Bjerrum, J., „Metal Ammine Formation in Aqueous Solution", Copenhagen (1957).
11. Nazaki, Y., Gurd, F. R. N., Edsall, J. T., „J. Am. Chem. Soc.", *79*, 2123 (1957).
12. *Stability Constants, Part II. Inorganic Ligands*. London, The Chemical Society, 1964.
13. Proceeding of the International Conference on Coordination Compounds, 1955. Amsterdam „Rec. Trav. chim." Pays-Bas *76* (1956).
14. Pecsok, R. L., Bjerrum, J., „Acta Chem. scand.", *11*, 1419 (1957).
15. Schwartzenbach, G., Anderegg, G., „Helv. chim. Acta", *38*, 1147 (1955).
16. Tichane, R. M., Bennett, W. E., „J. Am. Chem. Soc.", *79*, 1293 (1957).
17. Basolo, F., Murmann, R. K., „J. Am. Chem. Soc.", *76*, 211 (1954).
18. Luca, C. *Teză de doctorat*. Universitatea Bucureşti (1960).
19. Vexlearschi, G. G., „Bull. Soc. Chim. France", *4* 577 (1956).
20. Armeanu, V., Luca, C., „Z. phys. Chem.", *217* , 389 (1961).
21. Armeanu, V., Luca, C., „Z. phys. Chem..", *218*, 149 (1961).
22. Prasad, S., Reddy, V. R., „J. Ind. Chem. Soc.", *10*, 35, 722 (1958).
23. Prasad, S., Prasad, K. K., „J. Ind. Chem. Soc.", *10*, 35, 719 (1958).
24. Souchay, P., Lefebvre, J. *Equilibres et réactivité des complexes en solution*. Paris, Masson & Cie, 1969.

2

METODE GENERALE ÎN STUDIUL ECHILIBRELOR CHIMICE ÎN SOLUȚIE

Constantele analitice definite în primul capitol sînt determinate prin două grupe de metode: *cinetice* și *de echilibru*.

Metodele cinetice sînt aplicate cînd constantele de viteză **K** și **K'** ale echilibrului:

$$B+nA \underset{\mathbf{K'}}{\overset{\mathbf{K}}{\rightleftharpoons}} BA_n$$

sînt accesibile experimental. Deoarece majoritatea echilibrelor de acest tip decurg practic instantaneu, metodele cinetice au o aplicabilitate restrînsă. Din această cauză principiile acestor metode nu vor fi expuse în acest capitol destinat exclusiv metodelor cu caracter general.

Metodele de echilibru sînt bazate fie pe determinarea și tratarea matematică a unor *funcții de concentrație*, fie pe determinarea și interpretarea unor *proprietăți fizice aditive* care depind de factorii intensivi ai diferitelor specii chimice prezente în soluție.

2.1. FUNCȚII DE CONCENTRAȚIE

Concentrația analitică a soluțiilor care conțin ionul central B și ligandul A, susceptibili de a forma o serie de complecși de tip BA_n, poate fi exprimată pentru fiecare din cei doi constituenți prin:

$$\mathbf{A}=a+[BA]+2[BA_2]+3[BA_3]+\ldots.+N[BA_N]=a+b\sum_{1}^{N} n\beta_n a^n, \qquad (1)$$

și

$$\mathbf{B}=b+[BA]+[BA_2]+[BA_3]+\ldots.+[BA_N]=b\sum_{1}^{N}\beta_n a^n, \qquad (2)$$

în care a și b reprezintă concentrațiile la echilibru ale celor două specii reactante. Deoarece concentrațiile totale **A** și **B** sînt cunoscute, măsurarea a n perechi de concentrații la echilibru a și b conduce la un sistem de $2n$ ecuații cu n necunoscute (β_n). Rezolvarea acestui sistem permite, în principiu, determinarea constantelor β_n. O astfel de metodă este greu de realizat deoarece necesită măsurarea ambelor concentrații a și b la echilibru, lucru care este accesibil numai în cazuri cu totul excepționale. Din această cauză au fost propuse o serie de funcții de concentrație care pot fi evaluate

Scanned with OKEN Scanner

fie prin măsurarea concentrației a, fie prin măsurarea concentrației b. Unele din acesta funcții sînt accesibile direct pe cale experimentală, ele putînd fi corelate, de exemplu, cu tensiunea electromotoare a unor celule electrochimice adecvate (*v.* 3.1.6.1.), cu potențialul de semiundă al reducerii ionului central B pe electrodul de mercur (v. 3.2) sau cu alte mărimi fizice (*v.* 4.1.2.2).

Următoarele funcții de concentrație sînt folosite pentru calculul constantelor β_n:

— f u n c ț i a B j e r r u m [1],

$$\bar{n} = \frac{\mathbf{A}-a}{\mathbf{B}} = \frac{[BA]+2[BA_2]+\ldots+N[BA_N]}{b+[BA]+[BA_2]+\ldots+[BA_N]} = \frac{\sum_1^N n\cdot\beta_n\cdot a^n}{\sum_0^N \beta_n\cdot a^n}; \qquad (3)$$

— g r a d u l d e f o r m a r e al unui complex oarecare BA_c din seria de complecși BA_n [2],

$$\alpha_c = \frac{[BA_c]}{\mathbf{B}} = \frac{[BA_c]}{b+[BA]+[BA_2]+\ldots.+[BA_n]} = \frac{\beta_c\cdot a^c}{\sum_0^N \beta_n a^n}; \qquad (4)$$

— f u n c ț i a O l e r u p [3],

$$\psi = \frac{B}{b} = \frac{[BA]+[BA_2]+\ldots.+[BA_N]}{b} = \sum_0^N \beta_n a^n; \qquad (5)$$

— f u n c ț i i l e L e d e n [4],

$$\bar{\nu} = \frac{\mathbf{A}-a}{\mathbf{B}-b} = \frac{[BA]+2[BA_2]+\ldots+N[BA_N]}{[BA]+[BA_2]+\ldots+[BA_N]} = \frac{\sum_1^N n\,\beta_n\cdot a^n}{\sum_1^N \beta_n\cdot a^n} \qquad (6)$$

și

$$F = \frac{\mathbf{B}-b}{a\cdot b} = \frac{[BA]+[BA_2]+\ldots+[BA_N]}{a\cdot b} = \sum_1^N \beta_n a^{n-1}; \qquad (7)$$

— f u n c ț i a F r o n a e u s [5]

$$\frac{\bar{n}}{a} = \frac{\sum_1^N n\cdot\beta_n a^{n-1}}{\sum_0^N \beta_n\cdot a^n}. \qquad (8)$$

După cum se poate observa, funcțiile de concentrație definite mai sus prin relațiile (3) la (8) sînt independente în ultimă analiză de concentrația ionului central B[1]. Acest fapt simplifică foarte mult calculul constantelor β_n.

[1] Toate funcțiile de concentrație definite prin relațiile de la (3) la (8) sînt dependente atît de **A** cît și de **B** în cazul complecșilor polinucleari de tip B_qA_p (v. 2.3.).

Scanned with OKEN Scanner

Dacă o astfel de funcție este accesibilă direct din date experimentale, lucrînd cu soluții în care $\mathbf{A} \gg \mathbf{B}$, se poate aprecia în primă aproximație ca $a=\mathbf{A}$. În aceste condiții, constantele β_n pot fi calculate direct din una din funcțiile de concentrație, fără să fie necesară măsurarea sau calcularea concentrațiilor ligandului la echilibru.

Deoarece funțiile de concentrație sînt exprimate, în ultimă analiză, în raport cu o singură variabilă (a), o serie de corelații între aceste funcții pot fi stabilite pe cale matematică. Aceste corelații permit trecerea de la o funcție la alta, calculul constantelor β_n fiind posibil prin considerarea acelei funcții care, pentru un sistem dat, ușurează calculele finale.

Astfel din (3) și (4) se poate deduce că:

$$\frac{\mathrm{d}\lg\alpha_c}{\mathrm{d}\lg a} = c - \bar{n}, \tag{9}$$

valoarea funcției $\bar{n}$ fiind determinată pe un grafic $\lg\alpha_c - \lg a$. Acest procedeu grafic nu este totdeauna suficient de precis.

Relația (9) poate fi scrisă și sub forma:

$$\lg\alpha_c = \int (c-n)\,\mathrm{d}\lg a + const, \tag{10}$$

care permite calcularea funcției α_c, din funcția $\bar{n}$, la diferite concentrații ale ligandului la echilibru. Constanta de integrare poate fi calculată din valorile corespunzătoare unei soluții pentru care α_c este cunoscută.

În cazul particular cînd $c=0$, din (10) se poate scrie:

$$-\lg\alpha_0 = \lg\frac{\mathbf{B}}{b} = \int_0^a \bar{n}\,\mathrm{d}\lg a. \tag{11}$$

Relația (11) permite calcularea funcției α_0 și deci implicit a funcției Olerup ($\psi=\alpha_0^{-1}$) printr-o integrare grafică pe curba $\bar{n} - \lg a$. Deoarece $\mathbf{B}$ este cunoscut, această metodă permite și calculul concentrației la echilibru a ionului central (b). Dacă funcțiile $\bar{n}$ și α_c sînt cunoscute, relația (9) scrisă sub forma:

$$\lg a = \int \frac{1}{c-\bar{n}}\,\mathrm{d}\lg\alpha_c + const, \tag{12}$$

permite calculul concentrației la echilibru a ligandului (a).

Ținînd seama de (5) și (7) se poate stabili o corelație între funcțiile ψ, F și α_0:

$$F = \frac{\psi-1}{a} = \frac{1-\alpha_0}{\alpha_0 \cdot a}. \tag{13}$$

De asemenea, din (8) și (11) se deduce:

$$\frac{\bar{n}}{a} = \frac{\frac{d\psi}{\mathrm{d}a}}{\psi}, \tag{14}$$

sau

$$\ln \psi = \int_0^a \frac{\bar{n}}{a}\, da. \tag{15}$$

Funcția ψ poate fi deci calculată prin integrare grafică pe curba $\frac{\bar{n}}{a} - a$. Deoarece valorile mici ale concentrației ligandului liber sînt adesea afectate de erori importante, calcularea funcției ψ se face mai precis printr-o integrare grafică avînd ca limită inferioară o concentrație a_1 măsurată cu precizie suficientă.

Relația (15) poate fi scrisă în acest scop:

$$\ln \frac{\psi(a)}{\psi(a_1)} = \int_{a_1}^a \frac{\bar{n}}{a}\, da. \tag{16}$$

Pentru a calcula $\psi_{(a)}$ trebuie să se determine mai întîi $\psi_{(a_1)}$.
Determinarea lui $\psi_{(a_1)}$ se face ușor, ținînd seama că:

$$\lim_{a \to 0} \frac{\psi_{(a)}}{\psi_{(a_1)}} = \frac{1}{\psi_{(a_1)}}.$$

Alegerea valorii a_1 se verifică pe graficul $\frac{\bar{n}}{a} - a$ ținînd seama de faptul că:

$$\lim_{a \to 0} \frac{\bar{n}}{a} = \lim_{a \to 0} \frac{\sum_1^N \beta_n a^n}{\sum_0^N \beta_n a^n} = \beta_1.$$

În figura 2.1 este reprezentată curba $\frac{\bar{n}}{a} - a$ pentru un sistem a cărei constantă $\beta_1 = 3{,}3 \cdot 10^3$. Curba experimentală nu tinde către β_1, deoarece concentrațiile a apropiate de zero, determinate experimental, sînt afectate de erori. Curba experimentală și cea calculată, care tinde în mod firesc către β_1, se suprapun începînd de la $a = a_1$. Această valoare poate fi aleasă ca limită a integrării grafice conform ecuației (16).

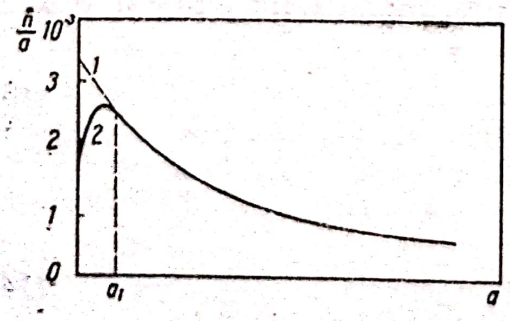


Fig. 2.1. Funcția Fronaeus reprezentată în raport cu a:
1 — curba teoretică; 2 — curba experimentală.

Dacă sistemul studiat permite determinarea directă a uneia din funcțiile α_c dar nu permite determinarea concentrației la echilibru a ligandului, se impune condiția experimentală $\mathbf{A} \gg \mathbf{B}$, care implică aproximația $a = \mathbf{A}$ și deci (9) devine:

$$\frac{\mathrm{d} \lg \alpha_c}{\mathrm{d} \lg \mathbf{A}} \approx c - \bar{n}. \tag{17}$$

Valorile aproximative ale funcției $\bar{n}$ obținute cu ajutorul relației (17) se introduc în prima egalitate a expresiei (3), calculîndu-se astfel valori aproximative pentru a. Cu aceste valori ale concentrației la echilibru a ligandului se determină noi valori $\bar{n}$ mai precise pe un nou grafic $\lg \alpha_c - \lg a$. Perechile de valori $\bar{n}$, a sînt astfel rafinate pînă la convergență maximă.

O corelație între funcția Bjerrum $\bar{n}$, funcția α_0 și funcția Leden $\bar{\nu}$, [6, 7], este posibilă dacă concentrația la echilibru a ionului central este accesibilă experimental. În acest scop se calculează valorile preliminare $\bar{n}$ cu ajutorul relației:

$$\frac{\mathrm{d} \lg \alpha_0}{\mathrm{d} \lg \mathbf{A}} \approx -n. \tag{18}$$

Un rafinaj al perechilor de valori $\bar{n}$, a poate fi apoi efectuat cu relația:

$$\frac{\mathrm{d} \lg \alpha_0}{\mathrm{d} \lg a} = -\bar{n}. \tag{19}$$

Valorile concentrațiilor $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$, a și b permit apoi calcularea funcției $\bar{\nu}$ cu ajutorul relației (6). Această corelație între $\bar{n}$, α_0 și $\bar{\nu}$ se face deci pe cale indirectă prin intermediul concentrației la echilibru a ligandului, a.

Alte corelații între funcțiile de concentrație, necesare în diferite calcule, sînt redate prin expresiile următoare, deduse din (3), (4), (5), (6), (7) și (8):

$$\bar{n} = \bar{\nu}\left(1 - \frac{1}{\psi}\right), \tag{20}$$

$$\bar{n} = \bar{\nu}(1 - \alpha_0), \tag{21}$$

$$\bar{n} = \bar{\nu}\left(1 - \frac{a}{F - 1}\right), \tag{22}$$

$$\frac{n}{a} = \bar{\nu}\left(\frac{\psi - 1}{a\psi}\right), \tag{23}$$

$$\frac{n}{a} = \bar{\nu}\left(\frac{F}{\psi}\right), \tag{24}$$

$$\bar{n} = \frac{\sum_1^N n \beta_n a^n}{\psi}. \tag{25}$$

Dintre funcțiile de concentrație prezentate mai sus, funcțiile $\bar{n}$ și α_c sînt adesea cel mai ușor accesibile din punct de vedere experimental. Astfel, dacă P_c este o proprietate accesibilă experimental și proporțională cu α_c, relațiile (9) și (17) pot fi scrise:

$$\frac{\mathrm{d}\lg P_c}{\mathrm{d}\lg a} = c - \bar{n}, \tag{26}$$

$$\frac{\mathrm{d}\lg P_c}{\mathrm{d}\lg \mathbf{A}} \approx c - \bar{n}. \tag{27}$$

Funcția $\bar{n}$ se poate deci calcula prin procedeele descrise mai sus, utilizînd direct proprietatea P_c.

Dacă concentrația la echilibru a ligandului este accesibilă experimental, $\bar{n}$ se calculează direct cu relația (3).

Dacă o proprietate coligativă C a soluției este accesibilă experimental, funcția $\bar{n}$ se poate calcula cu ajutorul relației:

$$\bar{n} = \frac{\mathbf{A}+\mathbf{B}-C}{\mathbf{B}}, \tag{28}$$

în care

$$C = \sum_0^N [BA_n] + a = \mathbf{B} + a. \tag{29}$$

Toate funcțiile de concentrație prezentate mai sus au o dublă utilitate în studiul echilibrelor chimice în soluție:

— permit o interpretare și o reprezentare grafică sugestivă a echilibrelor;
— permit calcularea constantelor de echilibru.

Aceste două aspecte se întregesc reciproc într-o interpretare analitică calitativă și cantitativă a echilibrelor chimice și implicit a proprietăților analitice ale ionilor și moleculelor în soluție.

2.1.1. INTERPRETAREA ȘI REPREZENTAREA GRAFICĂ A FUNCȚIILOR DE FORMARE

Funcția de formare Bjerrum. La titrarea unei soluții a ionului central B, cu concentrația inițială $\mathbf{B}$, folosind o soluție a ligandului A cu concentrația $y\mathbf{B}$, pot avea loc următoarele echilibre succesive:

$$\begin{aligned} &1)\quad B + A \rightleftarrows BA, \\ &2)\quad BA + A \rightleftarrows BA_2, \\ &\qquad \cdots\cdots\cdots\cdots \\ &\qquad \cdots\cdots\cdots\cdots \\ &3)\quad BA_{N-1} + A \rightleftarrows BA_N. \end{aligned} \tag{30}$$

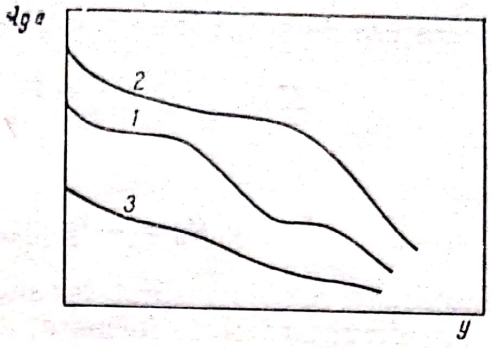


Fig. 2.2. Curba de titrare a ionului central B cu soluția coordinatului A reprezentată sub forma y funcție de $-\lg a$: *1* – $K_1/K_2>10^4$; *2* – $K_1/K_2<10^4$; *3* – $K_1/K_2<16$.

Măsurînd concentrația la echilibru a ligandului, a, titrarea efectuată se poate reprezenta printr-un grafic $-\lg a - y$, obținîndu-se o curbă asemănătoare uneia din curbele din figura 2.2.

Curba de titrare prezintă trepte vizibile atunci cînd raportul $\frac{K_n}{K_{n+1}}$ este de ordinul de mărime 10^4 sau mai mare (curba *1*). În acest caz, reacția $n+1$ din reacțiile (30) nu se petrece înainte ca a n-a reacție să se fi terminat. Complecșii BA, BA_2... BA_N se formează deci în domenii distincte ale raportului dintre concentrațiile celor doi reactanți B și A. Cînd raportul $\frac{K_n}{K_{n+1}}$ este mai mic de 10^4, treptele caracteristice fiecărui complex sînt din ce în ce mai aplatisate (curbele *2* și *3*). O reprezentare sugestivă a titrării în acest din urmă caz a fost indicată de Bjerrum [1], care utilizează coordonatele $\bar{n}$ – -lg a (fig. 2.3).

Curba obținută în coordonate $\bar{n}-pa$ a fost denumită *curbă de formare* de tip Bjerrum. Un prim avantaj al unei astfel de reprezentări grafice constă în faptul că funcția $\bar{n}$ este independentă de concentrația ionului central, după cum rezultă din relația (3). Curba de formare este deci caracteristică pentru sistemul considerat, urmărind însuși procesul de formare a complecșilor succesivi. O primă indicație este obținută asupra numărului maxim de liganzi, deoarece curba de formare tinde la concentrații mari ale ligandului la echilibru, către valoarea $\bar{n}=N$. Pe axa absciselor se poate determina apoi domeniul de concentrație al ligandului în care are loc complexarea ionului central. Mai exact se poate stabili limita de început și limita de sfîrșit a complexării. Aceste două limite dau o primă indicație asupra stabilității sistemului considerat în ansamblu. Dacă se consideră că pentru $\bar{n}=0,5$ se poate scrie în primă aproximație că $[BA]=b$, iar pentru cazul general:

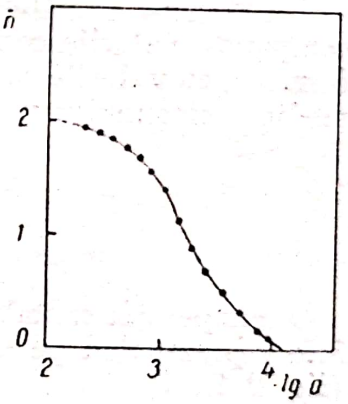


Fig. 2.3. Curba de formare $\bar{n}$—lg a a sistemului Ag^+—α, α'-dipiridil [8]. (I=0,1; t=25°C).

$$[BA_n]_{\bar{n}=n-0,5} \approx [BA_{n-1}]_{\bar{n}=n-0,5}, \qquad (31)$$

constantele succesive de stabilitate pot fi exprimate prin:

$$K_n = \frac{[BA_n]}{[BA_{n-1}]\,a} \approx \left(\frac{1}{a}\right)_{\bar{n}=n-0,5}, \tag{32}$$

sau

$$\lg K_n = (-\lg a)_{\bar{n}=n-0,5}. \tag{33}$$

Valorile aproximative ale constantelor succesive de stabilitate pot fi citite deci direct pe graficul curbei de formare, ele reprezentînd inversul concentrației a corespunzătoare la $\bar{n}=n-0,5$. Aceste constante dau o indicație suficient de precisă asupra stabilității globale a sistemului. În tabela 2.1. sînt

Tabela 2.1

Valorile constantelor succesive de stabilitate citite pe curba de formare, comparate cu valorile corecte pentru cîteva sisteme M — NH_3 [9].

$\bar{n}$	$p[NH_3]_{\bar{n}=n-1/2}$			$\lg k_n$		
	Zn	Co	Ni	Zn	Co	Ni
1	2,811	2,317	2,951	2,325	2,080	2,715
2	2,442	1,634	2,283	2,292	1,520	2,200
3	2,205	1,126	1,734	2,357	1,166	1,708
4	1,884	0,667	1,217	2,389	0,736	1,237
5		0,117	0,683		0,252	0,797
6		(−0,70)	(−0,05)		−0,59	0,14

comparate valorile constantelor succesive de stabilitate citite pe curba de formare, cu valorile corecte pentru cîteva sisteme M—NH_3 [9]. Stabilitatea medie a sistemului poate fi redată și prin constanta globală:

$$K_{\frac{N}{2}} = \left(\frac{1}{a}\right)_{\bar{n}=\frac{N}{2}}. \tag{34}$$

O comparație a stabilității diferitelor sisteme cu ligand comun se poate face reprezentînd pe același grafic curbele de formare ale acestor sisteme (fig. 2.4).

Înclinația curbei de formare în diferite puncte este determinată de raportul constantelor succesive de stabilitate $\frac{K_n}{K_{n+1}}$. Analiza matematică a acestei curbe permite o interpretare cantitativă a sistemului, sfîrșind cu determinarea constantelor de stabilitate. (v. 2.1.2.).

Gradul de formare al unui complex BA_c dintr-o serie de complexi de tip BA_n, funcția α_c, reprezentată pe un grafic în coordonate $\alpha_c - a$, constituie o imagine sugestivă a distribuției ionului central între diferitele specii complexe existente în soluție. Graficele $\alpha_c - a$ sînt foarte utile în problemele

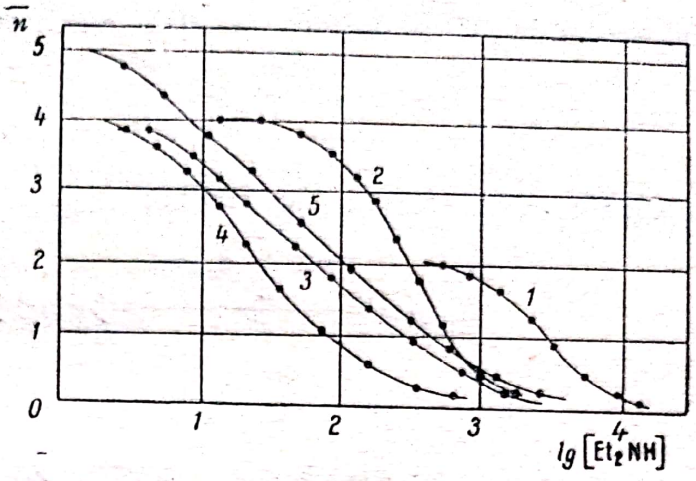


Fig. 2.4. Curbele de formare ale complecșilor cîtorva cationi cu dietilamina [10]:
1 – Ag^+; *2* – Zn^{2+}; *3* – Cd^{2+}; *4* – Co^{2+}; *5* – Ni^{2+}

de mascare a ionilor și de stabilire a condițiilor experimentale cerute de metodele de analiză chimică.

În figura 2.5 sînt reprezentate curbele $\alpha_c - \lg a$ pentru sistemul de complecși formați de Cd(II) cu anionul CN [11]. Curba $\alpha_0 - \lg a$ indică gradul de complexare al ionului central în funcție de concentrația ligandului Adesea este utilă cunoașterea gradului de complexare pînă la o anumită treaptă t, care se poate reprezenta în funcție de concentrația ligandului într-un sistem de coordonate $\sum_0^{t=c} \alpha_t - \lg a$ (fig. 2.6).

Din funcția Olerup exprimată prin relația (5) se pot deduce funcțiile auxiliare de ordin t, a căror reprezentare grafică dă indicații asupra numărului maxim de liganzi N. Din (7) și (13) se deduce că:

$$\frac{\psi - 1}{a} = F = \sum_1^N \beta_n a^{n-1}. \qquad (5)$$

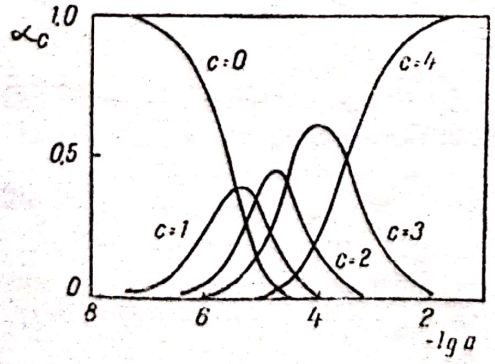


Fig. 2.5. Curbele $\alpha_c - \lg a$ pentru sistemul de complecși Cd (II)—CN⁻[11].

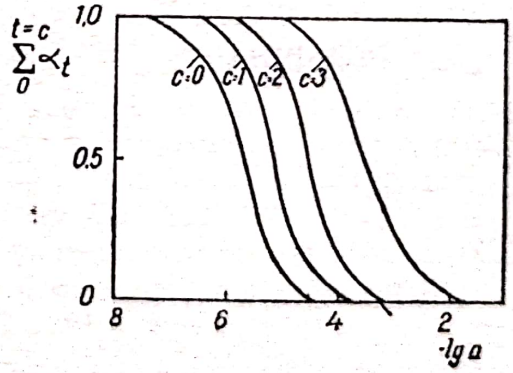


Fig. 2.6. Curbele $\sum_0^{t=c} \alpha_t - \lg a$ pentru sistemul de complecși Cd (II)—CN⁻ [11].

Ținînd seama de (35) se definesc funcțiile auxiliare F_t:

$$F_t = \frac{F - \sum_1^{t-1} \beta_n a^{n-1}}{a^{t-1}} = \beta_t + \beta_{t+1} + \sum_{t+2}^{N} \beta_n a^{n-t}. \tag{36}$$

Două dintre aceste funcții, și anume:

$$F_{t=N-1} = \frac{F - \sum_1^{N-2} \beta_n a^{n-1}}{a^{N-2}} = \beta_{N-1} + \beta_N a \tag{37}$$

și

$$F_{t=N} = \frac{F - \sum_1^{N-1} \beta_n a^{n-1}}{a^{N-1}} = \beta_n \tag{38}$$

variază liniar cu concentrația a, în timp ce toate celelalte funcții $F_t (t<N-1)$ sînt exprimate în raport cu a prin ecuații de ordin superior. Pentru a determina deci numărul maxim de liganzi, se calculează pe rînd funcțiile F_t pînă se obțin dreptele (37) și (38). Dreapta $F_N - a$ indică numărul maxim de liganzi legați de ionul central. Determinarea funcțiilor F_t se face concomitent cu determinarea constantelor β_n prin extrapolări succesive la $a=0$ (*v.* 2.1.2.4).

2.1.2. CALCULUL CONSTANTELOR DE STABILITATE CU AJUTORUL FUNCȚIILOR DE CONCENTRAȚIE

2.1.2.1. Sisteme în care $N=1$. Dacă ionul central B formează în soluție un singur complex BA cu ligandul A, funcțiile de concentrație descrise prin relațiile (3), (4), (5), (6), (7) și (8) devin:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 \cdot a}{1 + \beta_1 \cdot a}, \tag{39}$$

$$\alpha_c = \frac{\beta_c \cdot a^c}{1 + \beta_1 \cdot a}, \tag{40}$$

cu două posibilități:

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot a}, \tag{41}$$

și

$$\alpha_1 = \frac{\beta_1 \cdot a}{1 + \beta_1 \cdot a} = \bar{n}, \tag{42}$$

$$\psi = 1 + \beta_1 \cdot a, \tag{43}$$

$$F = \beta_1, \tag{44}$$

$$\bar{\nu} = 1, \tag{45}$$

$$\frac{\bar{n}}{a} = \frac{\beta_1}{1 + \beta_1 \cdot a} \tag{46}$$

Se poate observa că:

— funcția $\bar{\nu}$ nu este utilizabilă în acest caz;
— funcția F indică direct valoarea constantei β_1;
— funcția α_1 este identică cu $\bar{n}$;
— funcția ψ comportă aceeași rezolvare cu α_0 ($\psi=\alpha_0^{-1}$).

Rămîne deci să se discute rezolvarea matematică, în scopul determinării constantei β_1, a funcțiilor $\bar{n}$, α_0 și $\frac{\bar{n}}{a}$.

Din (1) și (41) se poate scrie:

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})\,a}=\frac{1-\alpha_0}{\alpha_0\cdot a}=\beta_1. \tag{47}$$

Constanta β_1 poate fi deci calculată din fiecare pereche de valori $\bar{n}$, a sau α_0, a sau, altfel spus, din fiecare punct al curbelor $\bar{n}$ — a și α_0 — a. Pot fi adoptate și o serie de soluții grafice. Astfel, reprezentînd $\frac{1-\alpha_0}{\alpha_0}$, $\frac{\bar{n}}{1-\bar{n}}$ sau α_0^{-1} în funcție de a, se obțin drepte a căror pantă indică în toate cazurile valoarea constantei β_1. Primele două reprezentări grafice sînt drepte care trec prin origine, ultima intersectează ordonata în punctul $\alpha_0=1$. Reprezentările în scară logaritmică: $\lg\frac{1-\alpha_0}{\alpha_0}$, $\lg\frac{\bar{n}}{1-\bar{n}}$ în funcție de $\lg a$, conduc de asemenea la drepte a căror pantă indică $\lg\beta_1$.

Ecuațiile (41) și (39) pot fi scrise și sub forma explicită:

$$\alpha_0=\frac{1}{1+\beta_1\cdot a}=\frac{1}{1+\mathfrak{a}} \tag{48}$$

$$\bar{n}=\frac{\beta_1\cdot a}{1+\beta_1\cdot a}=\frac{\mathfrak{a}}{1+\mathfrak{a}}. \tag{49}$$

În ambele ecuații de mai sus $\mathfrak{a}=\beta_1\cdot a$. Această nouă variabilă normalizat permite calculul constantei β_1, utilizînd ecuația:

$$\lg\mathfrak{a}=\lg a+\lg\beta_1. \tag{50}$$

Se poate observa că $\bar{n}$ și α_0 fiind funcții numai de $\mathfrak{a}$, ele au o formă unică și deci $\lg\beta_1$ poate fi determinat prin suprapunerea curbei experimentale n — $\lg a$ (fig. 2.7, *a*) în lungul axei $\lg a$ pe curba $\bar{n}$ — $\lg\mathfrak{a}$ calculată cu ajutorul ecuației (49) (fig. 2.7, *b*). Suprapunerea celor două curbe este arătată pe graficul din figura 2.7, *c*. Logaritmul constantei β_1 se determină în acest caz pe cale grafică, măsurînd valoarea $\lg a$ care corespunde pe axa absciselor valorii $\lg\mathfrak{a}=0$. Relația (50) devine deci:

$$\lg\beta_1=-\lg a_0. \tag{51}$$

În mod asemănător se poate folosi suprapunerea curbelor $\lg\alpha_c$ — $\lg a$ și $\lg\alpha_c$ — $\lg\mathfrak{a}$ [13, 14].

Scanned with OKEN Scanner

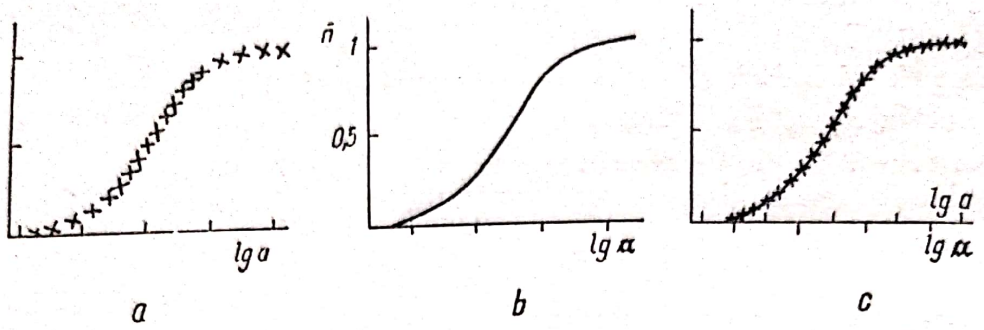


Fig. 2.7.
a — Curba experimentală $\bar{n}$ — lg *a*. *b* — Curba $\bar{n}$ — lg α. *c* — Suprapunerea curbelor *a*) și *b*); deplasarea axei absciselor reprezintă lg a_0.

În ceea ce privește funcția Fronaeus [15] redată în relația (46), un calcul direct al constantei β_1 este posibil folosind perechi de valori $\bar{n}$, *a*. Se poate observa, de asemenea, că:

$$\lim_{a \to 0} \frac{\bar{n}}{a} = \beta_1. \tag{52}$$

Curba $\frac{\bar{n}}{a}$ — *a* tinde deci la limită ($a = 0$) către valoarea constantei β_1.

2.1.2.2. **Sisteme în care** $N = 2$. Dacă ionul central *B* și ligandul *A* formează în soluție doi complecși, *BA* și BA_2, funcțiile de concentrație (4) la (8) devin:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 a + 2\beta_2 a^2}{1 + \beta_1 \cdot a + \beta_2 \cdot a^2}, \tag{53}$$

$$\alpha_c = \frac{\beta_c a^c}{1 + \beta_1 a + \beta_2 a^2}, \tag{54}$$

$$\psi = 1 + \beta_1 \cdot a + \beta_2 \cdot a^2 \tag{55}$$

$$F = \beta_1 + \beta_2 \cdot a, \tag{56}$$

$$\bar{\nu} = \frac{\beta_1 a + 2\beta_2 a^2}{\beta_1 \cdot a + \beta_2 \cdot a^2}, \tag{57}$$

$$\frac{\bar{n}}{a} = -\frac{\beta_1 + 2\beta_2 \cdot a}{1 + \beta_1 \cdot a + \beta_2 \cdot a^2}. \tag{58}$$

Două măsurări experimentale ale oricăreia din funcțiile de mai sus, pentru două valori ale concentrației *a*, conduc la sisteme de două ecuații cu două necunoscute. Rezolvarea acestor sisteme permite calcularea constantelor β_1

și β_2. Un număr mai mare de măsurări experimentale și calcularea valorilor medii ale constantelor β_1 și β_2 sînt evident indicate.

Ecuațiile (53) și (54) pot fi scrise și sub forma:

$$yP_1+xP_2=1, \tag{59}$$

în care variabilele x și y sînt funcții de $\bar{n}$ și a sau de α_c și a. Parametrii P_1 și P_2 sînt corelați în diferite moduri cu constantele β_1 și β_2.

Ținînd seama de (5), ecuația (59) poate lua diferite forme. De exemplu:

$$\frac{(1-\bar{n})\cdot a}{\bar{n}}\beta_1+\frac{(2-\bar{n})\,a^2}{\bar{n}}\beta_2=1. \tag{60}$$

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})\,a}\cdot\frac{1}{\beta_1}+\frac{(\bar{n}-2)\cdot a}{(1-\bar{n})}\cdot\frac{\beta_2}{\beta_1}=1, \tag{61}$$

$$\frac{\bar{n}}{(2-\bar{n})\cdot a^2}\cdot\frac{1}{\beta_2}+\frac{(\bar{n}-1)}{(2-\bar{n})\cdot a}\cdot\frac{\beta_1}{\beta_2}=1. \tag{62}$$

De asemenea, ținînd seama de (54), ecuațiile (59) pot lua diferite forme. De exemplu, pentru $c=1$ se poate scrie:

$$\frac{1-\alpha_1}{\alpha_1}\beta_1-a^2\beta_2=1 \tag{63}$$

$$\frac{1}{(1-\alpha_1)\,a}\cdot\frac{1}{\beta_1}+\frac{\alpha_1\cdot a}{1-\alpha_1}\cdot\frac{\beta_2}{\beta_1}=1 \tag{64}$$

$$-\frac{1}{a^2}\cdot\frac{1}{\beta_2}+\frac{1-\alpha_1}{\alpha_1\cdot a}\cdot\frac{\beta_1}{\beta_2}=1. \tag{65}$$

Variabilele x și y sînt interșanjabile în fiecare serie de ecuații. În tabela 2.2 sînt date transformările posibile ale ecuațiilor (53) și (54) în forma ecuației (59) pentru funcțiile α_0, α_1, α_2, și $\bar{n}$. Aceste ecuații permit determinarea parametrilor P_1 și P_2, deci implicit constantele β_1 și β_2. Pentru aceasta, cu ajutorul unei serii de valori experimentale $\bar{n}$, a sau α_c, a, se calculează valorile corespunzătoare pentru x și y, care substituite în (59) conduc la ecuațiile unei familii de drepte P_1—P_2. Reprezentarea grafică a acestor drepte se face considerînd, pentru fiecare dintre acestea, punctele de coordonate $(y^{-1}, 0)$ și $(0, x^{-1})$. Deoarece P_1 și P_2 sînt constante, dreptele P_1—P_2 se intersectează în punctul de coordonate $[P_1, P_2]$. Coordonatele de intersecție corespund valorilor corecte ale celor doi parametri (fig. 2.8). În cazul unor date experimentale mai puțin precise, punctele de intersecție ale dreptelor P_1—P_2 sînt dispersate. Suprafața de dispersare a acestor puncte marchează precizia cu care sînt calculate constantele β_1 și β_2 [16] (fig. 2.9).

Cu ajutorul valorilor experimentale ale variabilelor x și y se pot calcula, după L. S i l l é n [13], și funcțiile $P_2(x)_{P_1}$ pentru diferite valori ale lui P_1. Funcția $P_2(x)_{P_1}$ este o dreaptă paralelă cu abscisa numai pentru valoarea reală a parametrului P_1 (fig. 2.10).

Tabela 2.2

Formele posibile ale ecuației (59)

Funcția	Parametri	$\begin{cases} P_1=\beta_1 \\ P_2=\beta_2 \end{cases}$	$\begin{matrix} P_1=\beta_1^{-1} \\ P_2=\beta_1^{-1}\beta_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} P_1=\beta_2^{-1} \\ P_2=\beta_1\beta_2^{-1} \end{matrix}$
$\alpha_0(a)$	y	$\frac{\alpha_0 \cdot a}{1-\alpha_0}$	$\frac{1-\alpha_0}{\alpha_0 \cdot a}$	$\frac{1-\alpha_0}{\alpha_0 \cdot a^2}$
	x	$\frac{\alpha_0 \cdot a^2}{1-\alpha_0}$	$-a$	$-\frac{1}{a}$
$\alpha_1(a)$	y	$\frac{(1-\alpha_1)\cdot a}{\alpha_1}$	$\frac{1}{(1-\alpha_1)\cdot a}$	$-\frac{1}{a^2}$
	x	$-a^2$	$\frac{\alpha_1 \cdot a}{1-\alpha_1}$	$\frac{1-\alpha_1}{\alpha_1 \cdot a}$
$\alpha_2(a)$	y	$-a$	$-\frac{1}{a}$	$\frac{2}{(1-\alpha_2)\cdot a^2}$
	x	$\frac{(1-\alpha_2)\cdot a}{2}$	$\frac{(1-\alpha_2)\cdot a}{2}$	$\frac{\alpha_2}{(1-\alpha_2)\cdot a}$
$\alpha_{\bar{n}}(a)$	y	$\frac{(1-\bar{n})\cdot a}{\bar{n}}$	$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})\cdot a}$	$\frac{\bar{n}}{(2-\bar{n})\cdot a^2}$
	x	$\frac{(2-\bar{n})\cdot a^2}{\bar{n}}$	$\frac{(\bar{n}-2)\cdot a}{1-\bar{n}}$	$\frac{\bar{n}-1}{(2-\bar{n})\cdot a}$

Ecuația (59) poate fi scrisă și sub forma:

$$y=-\frac{P_2}{P_1}x+\frac{1}{P_1}. \tag{66}$$

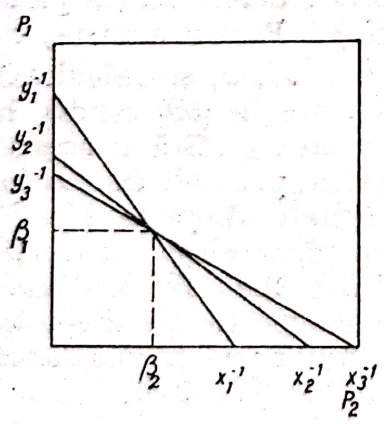


Fig. 2.8. Fasciculul de drepte P_1—P_2, ecuația (59), în cazul unor date experimentale $\bar{n}$ și a, precise.

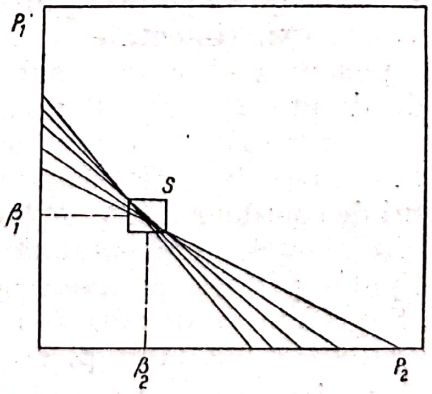


Fig. 2.9. Fasciculul de drepte P_1—P_2, ecuația (59), în cazul unor date experimentale $\bar{n}$ și a, imprecise. S=suprafața de dispersie.

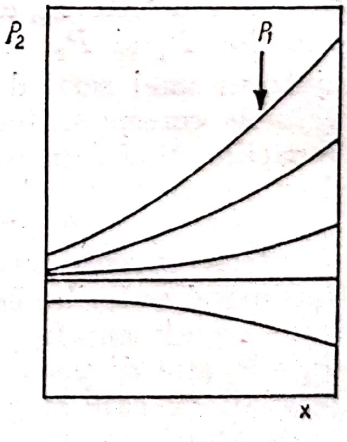


Fig. 2.10. Curbele $P_2(x)_{P_1}$ pentru diferite valori ale parametrului P_1. Linia dreaptă corespunde valorii reale a lui P_1.

Scanned with OKEN Scanner

Reprezentînd grafic y în funcție de x se obține o dreaptă a cărei pantă este egală cu raportul $\frac{P_2}{P_1}$, iar intersecția cu ordonata reprezintă $\frac{1}{\beta_1}$. Ținînd seama de indicațiile tabelei 2.2, ecuația (66) poate lua șase forme diferite pentru fiecare funcție $\alpha_c(a)$ sau $\bar{n}(a)$. Un caz simplu este obținut pentru $\alpha_0(a)$ cu $y=1-\alpha_0/\alpha_0 a$ și $x=-a$. Ecuația (66) devine în acest caz:

$$\frac{1-\alpha_0}{\alpha_0 \cdot a} = \beta_1 + \beta_2 \cdot a, \tag{67}$$

sau

$$\frac{B-b}{b \cdot a} = F = \beta_1 + \beta_2 \cdot a. \tag{68}$$

Se regăsește deci funcția Leden, F [12] [17]. Alte diferite forme ale ecuației (66) și reprezentări grafice corespunzătoare, sînt tratate în lucrările lui L. Pajdowski [18], H. Irving și H. Rossotti [19].

Metoda variabilei normalizate. Ecuația (54) poate fi scrisă și sub forma:

$$\alpha_c = \frac{R^c(N-c)\mathfrak{a}^c}{1+R\mathfrak{a}+\mathfrak{a}^2}, \tag{69}$$

în care $R=\frac{\beta_1}{\beta_2^{1/2}}=\left(\frac{K_1}{K_2}\right)^{1/2}$ și $\mathfrak{a}=a\beta_2^{1/2}$. Funcțiile α_c pentru cazul formării a doi complecși sînt astfel exprimate prin:

$$\alpha_0 = \frac{1}{1+R\mathfrak{a}+\mathfrak{a}^2} \tag{70}$$

$$\alpha_1 = \frac{R\mathfrak{a}}{1+R\mathfrak{a}+\mathfrak{a}^2} \tag{71}$$

$$\alpha_2 = \frac{\mathfrak{a}^2}{1+R\mathfrak{a}+\mathfrak{a}^3}. \tag{72}$$

În mod asemănător ecuația (53) devine:

$$\bar{n} = \frac{R\mathfrak{a}+2\mathfrak{a}^2}{1+R\mathfrak{a}+\mathfrak{a}^2}. \tag{73}$$

Forma curbelor α_c—lg a și n—lg a depinde de valoarea parametrului R. Pentru rezolvarea ecuațiilor (69) și (73) se trasează pe un grafic familiile de curbe normalizate lg α_c—lg $\mathfrak{a}$ și lg $\bar{n}$—lg $\mathfrak{a}$ (fig. 2.11 și 2.12) și prin suprapunere pe acest grafic a curbelor experimentale corespunzătoare fiecăreia din cele două funcții, suprapunere care se face printr-o mișcare de translație în lungul abscisei, se determină valoarea lg a, care corespunde pe grafic la lg $\mathfrak{a}=0$. Această valoare, notată cu lg a_0, permite calcularea constantei β_2 cu ajutorul relației:

$$\lg a_0 = -\frac{1}{2}\lg \beta_2. \tag{74}$$

Scanned with OKEN Scanner

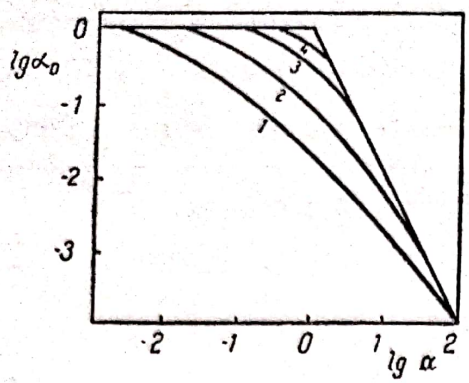


Fig. 2.11. Alura curbelor $\lg \alpha_0 - \lg \mathfrak{a}$ pentru diferite valori ale lui R:
1 – $R=50$; *2* – $R=10$; *3* – $R=2$; *4* – $R=0$.

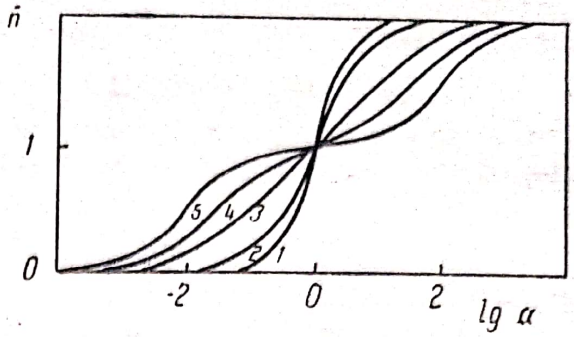


Fig. 2.12. Alura curbelor $\bar{n} - \lg \mathfrak{a}$ pentru diferite valori ale lui R:
1 – $R=0$; *2* – $R=1$; *3* – $R=10$; *4* – $R=30$; *5* – $R=100$.

Relația (74) este dedusă din:

$$\lg \mathfrak{a} = \lg a + \frac{1}{2} \lg \beta_2. \tag{74'}$$

Valoarea lui R corespunzătoare curbei normalizate, care se suprapune cel mai bine pe curba experimentală, permite calcularea constantei β_1, deoarece:

$$\beta_1 = R \cdot \beta_2^{1/2}. \tag{75}$$

Ținînd seama de formele posibile ale ecuației (59) (v. tabela 1), se poate observa că într-o serie a acestor forme x este funcție numai de a și totodată negativ. Pentru aceste cazuri se poate scrie:

$$yP_1 = 1 + P_2 \cdot a^i \tag{76}$$

În ecuația (76) $x = -a^i$, i putînd să ia valorile 1, 2, -1 sau -2. Această ecuație poate fi scrisă cu ajutorul a două variabile normalizate y' și $\mathfrak{a}$ luînd forma:

$$y' = 1 + \mathfrak{a}^i, \tag{77}$$

în care y' și $\mathfrak{a}$ sînt definite prin:

$$y' = P_1 y, \tag{78}$$

$$\mathfrak{a} = P_2^{1/i} \cdot a \tag{79}$$

Curba $\lg y$ — $\lg a$ are o formă unică pentru o anumită valoare dată lui i. Poziția acestei curbe pe grafic este determinată de valoarea lui $\lg P_1$ pe axa ordonatelor și de valoarea lui $\lg P_2$ pe axa absciselor. Prin deplasarea în lungul ambelor axe de coordonate, curba normalizată $\lg y'$ — $\lg \mathfrak{a}$ (v. fig. 2.13) calculată cu valoarea adecvată dată lui i, se suprapune pe

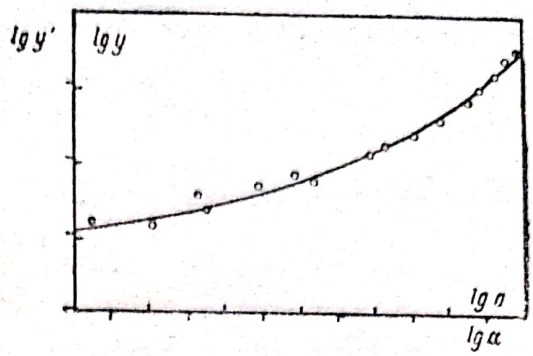


Fig. 2.13. Suprapunerea prin deplasare în lungul axelor de coordonate a curbelor lg y'—lg $\bar{n}$ și lg y—lg a.

curba experimentală lg y — lg a. Se pot citi astfel pe grafic, valorile lg y și lg a corespunzătoare la lg $y'=0$ și lg $\bar{n}=0$. Din (78) și (79) se deduce că:

$$\lg y_0 = -\lg P_1 \tag{80}$$

$$\lg a_0 = -\frac{1}{i}\lg P_2. \tag{81}$$

Din (80) și (81) se calculează apoi parametrii P_1 și P_2 deci implicit constantele β_1 și β_2.

Așa cum se vede din tabela 2.2, funcția $\bar{n}(a)$ nu poate fi utilizată pentru calcularea constantelor de stabilitate β_1 și β_2 prin metoda celor două variabile normalizate descrisă mai sus.

Metoda Bjerrum. J. Bjerrum [1] a observat că raportul a două constante succesive parțiale de stabilitate poate fi scris sub forma:

$$\frac{K_n}{K_{n+1}} = f(n, N) = \frac{(N+n+1)\,(n+1)}{(N-n)\,n}\,x^2, \tag{82}$$

în care x este denumit *factor de separare*.

În cazul formării a numai doi complecși, relația (82) devine:

$$\frac{K_1}{K_2} = 4\,x^2. \tag{83}$$

x depinde deci de raportul celor două constante succesive de stabilitate. Un sistem de doi complecși poate fi caracterizat însă și printr-o constantă medie:

$$K = \sqrt{K_1 \cdot K_2}. \tag{84}$$

Dacă se înmulțesc ambele părți ale ecuației (83) cu K_2^2, se obține ținînd seama de (84):

$$K_1 = 2\,x\,K, \tag{85}$$

și

$$K_2 = \frac{K}{2\,x}. \tag{86}$$

Scanned with OKEN Scanner

Substituind apoi (85) și (86) în (53) se obține:

$$\bar{n} = \frac{2\,xKa + 2\,K^2a^2}{1 + 2\,xKa + K^2a^2} \cdot \tag{87}$$

Se poate observa cu ușurință că pentru $\bar{n}=1$, ecuația (87) devine:

$$K = \left(\frac{1}{a}\right)_{\bar{n}=1}, \tag{88}$$

oricare ar fi valoarea lui x. Deoarece pentru $N=2$, punctul $\bar{n}=1$ pe curba $\bar{n}$ — a reprezintă mijlocul acestei curbe, se poate spune că constanta medie K este egală cu inversul concentrației la echilibru a ligandului, cînd *gradul de formare* $\frac{n}{N}$ este egal cu 0,5. Acest rezultat este identic cu cel dedus din relația (32).

Înclinarea curbei $\bar{n}$ — a sau $\bar{n}$ — lg a depinde de valorile celor două constante succesive de stabilitate K_1 și K_2 și deci de valoarea factorului de separare x. Această înclinare poate fi evaluată din derivata funcției de formare $\bar{n}(a)$ sau $\bar{n}$ (lg a).

$$\delta = \frac{\mathrm{d}\,\bar{n}}{\mathrm{d}\ln a} = -0{,}4343\,\frac{\mathrm{d}\,\bar{n}}{\mathrm{d}\,\mathrm{p}\,a} \cdot \tag{89}$$

Ținînd seama de (89) și (88) se poate scrie:

$$\delta = \frac{2\,xKa + 4\,K^2a^2 + 2\,xK^3a^3}{(1 + 2\,xKa + K^2a^2)^2} \cdot \tag{90}$$

Înclinația δ este egală cu zero pentru valori foarte mari sau foarte mici ale produsului $K{\cdot}a$. Determinînd derivata a doua $\frac{\mathrm{d}\delta}{\mathrm{d}a}$ se pot evalua valorile lui x pentru care curba de formare prezintă maxime sau minime.

O analiză a curbei de formare $\bar{n}$ — lg a pentru cazul $N=2$ se poate face pe graficul 2.14 în care se reprezintă curba de formare a unui sistem de doi complecși pentru diferite valori x. Se poate observa că pentru $x>100$, curba prezintă trepte separate, corespunzătoare fiecăruia din cei doi complecși. În acest caz, constantele K_1 și K_2 se citesc direct pe curba de formare, ele corespunzînd la inversul concentrației ligandului liber pentru $\bar{n}=0{,}5$ și $\bar{n}=1{,}5$. Dacă $x\leqslant 2$ și deci raportul $\frac{K_1}{K_2} < 16$, curba de formare nu prezintă trepte separate, ci numai un punct de inflexiune corespunzător la $\bar{n} = \frac{N}{2} = 1$. Acest punct indică valoarea constantei medii K, așa cum s-a arătat mai sus.

Substituind produsul $K{\cdot}a$ din (88) în (90) se obține:

$$(\delta)_{\bar{n}=1} = \Delta = \frac{1}{1 + x} \tag{91}$$

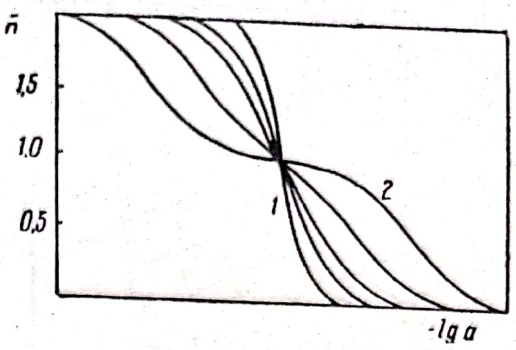


Fig. 2.14. Alura curbelor de formare $\bar{n}$ — lg a pentru diferite valori ale parametrului x:
1 — $x=0$; *2* — $x=100$.

sau

$$x=\frac{1-\Delta}{\Delta}\,. \tag{92}$$

Măsurînd deci Δ, înclinația curbei de formare în punctul $\frac{N}{2}$, se poate calcula factorul de înclinație x, care, la rîndul său, permite calcularea constantelor succesive de stabilitate K_1 și K_2 cu ajutorul relațiilor (85) și (86).

Metoda Irving-Rossotti. Considerînd pe curba de formare $\bar{n}$ — lg a, două puncte de coordonate $[1+d,\ \lg a_{1+d}]$ și $[1-d,\ \lg a_{1-d}]$ dispuse simetric față de punctul de inflexiune $\frac{N}{2}=1$, H. Irving și H. Rossotti [20] au dedus relația:

$$\Delta\lg a_d=\lg a_{1+d}-\lg a_{1-d}=2\lg R-2C. \tag{93}$$

În această relație:

$$R=\frac{\beta_1}{\beta_2^{1/2}}\,, \tag{94}$$

$$C=\frac{2\,(1-d)}{d+\sqrt{d^2+\frac{4\,(1-d^2)}{R^2}}} \tag{95}$$

C este un termen de corecție care permite corelarea diferenței $\Delta\lg a_d$ cu lg R, deci cu raportul constantelor de stabilitate β_1 și β_2. Evaluarea termenului de corecție C se face pe graficul din figura 2.15, în care se reprezintă curbele $\Delta\lg a_d - C$ pentru diferite valori ale lui R. Se determină astfel, pe acest grafic, valoarea lui C corespunzătoare valorii $\Delta\lg a_d$. Relația (93) permite apoi determinarea raportului R din perechi de valori $\Delta\lg a_d$, C. Metoda Irving-Rossotti nu conduce direct la valorile constantelor β_1 și β_2, ci la raportul $R=\frac{\beta_1}{\beta_2^{1/2}}$. Pentru a calcula cele două constante de stabilitate din valoarea lui R este necesar să se observe că, ținînd seama de (94) și (83), se deduce:

$$R=2x. \tag{96}$$

Scanned with OKEN Scanner

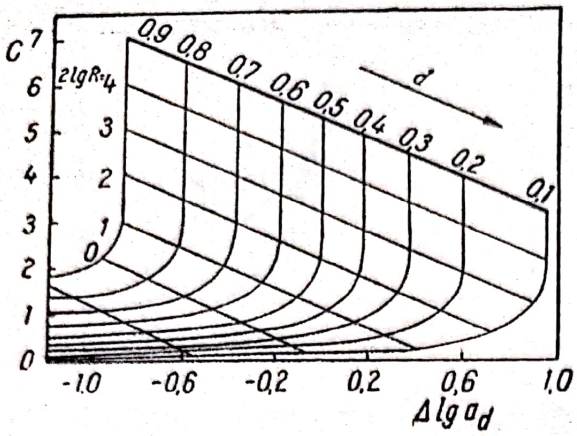


Fig. 2.15. Alura curbelor C — lg a_d pentru diferite valori ale lui R.

Ecuațiile (85) și (86) pot fi apoi transformate cu ajutorul expresiei (96) și ținînd seama de faptul că $\beta_1=K_1$ iar $\beta_2=K_1\cdot K_2$. Se obține astfel:

$$\beta_1=R\cdot K,$$

$$\beta_2=\beta_1\cdot\frac{K}{R}, \tag{97}$$

sau încă:

$$\beta_2=K^2. \tag{98}$$

Constanta β_2 se poate deci calcula independent de R. Totodată, din (88) și (98) se mai poate scrie:

$$\lg\beta_2=2-\lg a_{n=1}. \tag{99}$$

Procedee de calcul similare celui indicat de Irving și Rossotti, au fost descrise și de L. Michaelis [21], H. Simms [14] și Van Uitert [22]. Raportul $\frac{\beta_1}{\beta_2^{1/2}}$ poate fi determinat și prin alte metode grafice, utilizînd curbele normalizate lg α_c — lg a [23, 24, 25, 26].

2.1.2.3. **Sisteme în care $N=3$.** Pentru cazul formării a trei complecși succesivi, metodele de calcul ale constantelor de stabilitate β_1, β_2 și β_3 sînt în general identice cu metodele expuse în paragraful 2.1.2.4, referitor la sistemele în care $N>3$. Cîteva considerente specifice sînt totuși utile.

Funcția

$$\alpha_c=\frac{\beta_c a^c}{\sum_0^N \beta_n\cdot a^n}$$

poate fi scrisă sub forma unei funcții secundare:

$$\varphi_c=\frac{(1-\alpha_c)a^c}{\alpha_c}=\frac{\sum_0^3 \beta_n\cdot a^n-\beta_c\cdot a^c}{c}. \tag{100}$$

Funcția φ_c este deci un polinom în a. Pentru $c=1$ (100) devine:

$$\varphi_1 = \frac{(1-\alpha_1)\,a}{\alpha_1} = \frac{1+\beta_2 \cdot a^2+\beta_3 a^3}{\beta_1}, \tag{101}$$

sau

$$\varphi'_1 = \varphi_1 \cdot \beta_1 = 1 + R\mathfrak{a}^2 + \mathfrak{a}^3, \tag{102}$$

în care

$$\mathfrak{a} = a\beta_3^{\frac{1}{3}} \tag{103}$$

și

$$R = \beta_2 \cdot \beta_3^{-\frac{2}{3}}. \tag{104}$$

Relația (102) permite calcularea familiei de curbe $\lg \varphi'_1 - (\lg \mathfrak{a})_R$, care deplasate în lungul axelor de coordonate pînă la suprapunerea uneia dintre acestea pe curba experimentală $\lg \varphi_1 - \lg a$, dau posibilitatea calculării constantelor β_1 și β_2 din relațiile:

$$\lg (\varphi_1)_0 = -\lg \beta_1 \tag{105}$$

și

$$\lg a_0 = -\frac{1}{3} \lg \beta_3 \tag{106}$$

Valoarea lui R corespunzătoare curbei normalizate suprapusă pe curba experimentală, permite apoi calcularea constantei β_2 cu ajutorul relației (104.)

Alte rezolvări ale ecuației (100) sînt de asemenea posibile. Se pot indica următoarele variabile normalizate, care conduc la rezolvarea ecuației (100) pentru diferite funcții α_c [13]:

$$\varphi'_c = \beta_c \cdot \varphi_c \quad \text{pentru } 0 < c \leqslant 3; \tag{107}$$

$$\mathfrak{a} = \beta_3^{1/3} \cdot a \quad \text{pentru } c=1 \text{ sau } 2; \tag{108}$$

$$\mathfrak{a} = \beta_2^{1/2} \cdot a \quad \text{pentru } c=3. \tag{109}$$

Funcția α_o poate genera de asemenea funcția secundară φ'_0:

$$\varphi'_0 = \frac{\varphi_o}{a} = \frac{1-\alpha_o}{\alpha_o \cdot a} = \beta_1 + \beta_2 a + \beta_3 a^2, \tag{110}$$

care poate fi scrisă și sub forma:

$$\varphi''_0 = \varphi_0 \cdot a^{-1} \cdot \beta_1^{-1} = 1 + \beta_1^{-1} \cdot \beta_2 \cdot a + \beta_1^{-1} \cdot \beta_3 \cdot a^2 \tag{111}$$

sau

$$\varphi''_0 = 1 + R\,\mathfrak{a} + \mathfrak{a}. \tag{112}$$

Scanned with OKEN Scanner

În ecuația (112)

$$\mathfrak{a} = \beta_1^{-\frac{1}{2}} \cdot \beta_3^{\frac{1}{2}} \cdot a \tag{113}$$

și

$$R = \beta_1^{-\frac{1}{2}} \cdot \beta_2 \cdot \beta_3^{-\frac{1}{2}}. \tag{114}$$

Determinarea constantelor de stabilitate prin această metodă necesită calcule mai numeroase în comparație cu procedeul descris anterior. Rezolvarea ecuației (112) presupune determinarea prealabilă a constantei β_1, care este posibilă dacă se observă că $\lim_{a\to 0} \varphi_0' = \beta_1$. Relația (111) permite apoi calcularea familiei de curbe $\lg \varphi_0'' - (\lg \mathfrak{a})_R$, care prin deplasare în lungul celor două axe de coordonate pînă la suprapunerea uneia dintre curbe pe curba experimentală $\lg \varphi_0' - \lg a$, conduc la determinarea celor două constante β_2 și β_3 cu ajutorul relațiilor:

$$\lg a_0 = \frac{1}{2} \lg \beta_1 - \frac{1}{2} \lg \beta_3 \tag{115}$$

și

$$R_0 = \beta_1^{-\frac{1}{2}} \cdot \beta_2 \cdot \beta_3^{-\frac{1}{2}}; \tag{116}$$

R_0 reprezintă valoarea lui R corespunzătoare curbei normalizate suprapuse pe curba experimentală, deci valoarea reală a lui R.

Determinarea constantelor de stabilitate β_1, β_2 și β_3 prin normalizarea funcției secundare φ_0 [relația (110)], deși necesită un calcul laborios, prezintă avantajul unei corelări cu funcțiile $\bar{n}$, ψ și F (v. 2.1). Astfel, din datele $\bar{n}$, a se poate calcula prin metoda F r o n a e u s [5], funcția Olerup ψ:

$$\psi = \sum_0^3 \beta_n \cdot a^n = \exp \int_0^a \frac{\bar{n}}{a} \, da = \exp \int_0^a \bar{n} \, d \ln a. \tag{117}$$

Se poate scrie apoi:

$$(\psi - 1)\, a^{-1} = F = \varphi_0' = \beta_1 + \beta_2 a + \beta_3 a^2. \tag{118}$$

Relațiile (110), (117) și (118) permit deci corelarea funcțiilor $\bar{n}$, α_0, $\frac{\bar{n}}{a}$, ψ și F (v. 2.1) cu funcția secundară φ_0' pentru sistemele cu $N = 3$.

Metoda Bjerrum. Corelația dintre factorul de separație x și înclinația curbei de formare în punctul de inflexiune este redată în cazul sistemelor cu trei complecși succesivi prin:

$$x^2 = \frac{9 - 4\Delta}{12\Delta - 3}. \tag{119}$$

Relația (119) se deduce în mod asemănător relației (92). K este în acest caz egal cu $\left(\frac{1}{a}\right)_{\bar{n}=\frac{N}{2}=1,5}$ (v. pag. 40). După evaluarea factorului de separare x, constantele succesive de stabilitate K_1, K_2 și K_3 se calculează cu ajutorul relațiilor:

$$K_1 = 3K \cdot x^2, \tag{120}$$

$$K_2 = K, \tag{121}$$

$$K_3 = \frac{K}{3x^2}, \tag{122}$$

deduse din relația generală a lui Bjerrum [1] referitoare la sisteme cu trei complecși:

$$K_n = \frac{3-n+1}{n} \cdot K \cdot x^{3+1-2n}. \tag{123}$$

Cunoscînd constantele succesive K_1, K_2 și K_3 se pot apoi calcula constantele totale β_1, β_2 și β_3. Constantele totale sînt accesibile și în mod direct, folosind o formă adecvată a relației (123):

$$\beta_n = \binom{3}{n} \cdot K^n \cdot x^{n(3-n)}, \tag{124}$$

în care $\binom{3}{n} = 3!/(3-n)!\,n!$. Se reamintește că în relațiile (120) la (124), K reprezintă constanta medie a sistemului, în cazul studiat ($N=3$),

$$K = \left(\frac{1}{a}\right)_{\bar{n}=\frac{N}{2}=1,5}.$$

Funcția de formare Bjerrum exprimată în relația (3) poate fi scrisă și sub forma:

$$\bar{n} = \frac{K_1 a + 2K_1K_2a^2 + 3K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 a^3}{1 + K_1 a + K_1K_2a^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 a^3}. \tag{125}$$

Rezolvînd această ecuație în raport cu K_1, K_2 și K_3 se obțin expresiile celor trei constante succesive de stabilitate:

$$K_1 = \frac{1}{a} \cdot \frac{\bar{n}}{(1-\bar{n}) + (2-\bar{n})\, a \cdot K_2 + (3-\bar{n})\, a^2 \cdot K_2K_3}, \tag{126}$$

$$K_2 = \frac{1}{a} \cdot \frac{(\bar{n}-1) + \frac{\bar{n}}{a \cdot K_1}}{(2-\bar{n}) + (3-\bar{n})\, a \cdot K_3}, \tag{127}$$

$$K_3 = \frac{1}{a} \cdot \frac{(\bar{n}-2) + \frac{(\bar{n}-1)}{a \cdot K_2} + \frac{\bar{n}}{a \cdot K_1 \cdot K_2}}{(3-\bar{n})}. \tag{128}$$

Scanned with OKEN Scanner

Expresiile (126), (127) și (128) pot fi utilizate pentru calcularea constantelor K_1, K_2 și K_3, utilizînd perechi de valori n,a.

J. B j e r r u m a indicat posibilitatea simplificării calculului constantelor K_1, K_2 și K_3, considerînd alături de expresiile (126), (127) și (128), aproximația (32). Se obțin astfel următoarele trei expresii aproximative:

$$K_1 = \left(\frac{1}{a}\right)_{\bar{n}=0,5} \frac{1}{1+3\,K_2\,(a)_{\bar{n}=0,5}+5\,K_2K_3\,(a^2)_{\bar{n}=0,5}} \tag{129}$$

$$K_2 = \left(\frac{1}{a}\right)_{\bar{n}=1,5} \cdot \frac{1+\dfrac{3}{K_1\,(a)_{\bar{n}=1,5}}}{1+3\,K_3(a)_{\bar{n}=1,5}} \tag{130}$$

$$K_3 = \left(\frac{1}{a}\right)_{\bar{n}=2,5} \cdot \left(1+\frac{3}{K_2\,(a)_{\bar{n}=2,5}}+\frac{5}{K_1\cdot K_2\,(a)_{\bar{n}=2,5}}\right). \tag{131}$$

Se poate observa că în expresiile constantelor succesive de stabilitate (129), (130) și (131), valorile aproximative:

$$K_n \approx \left(\frac{1}{a}\right)_{\bar{n}=n-\frac{1}{2}}$$

sînt înmulțite cu termeni de corecție care conțin celelalte constante succesive. Deoarece inițial aceste constante (citite direct pe curba de formare) sînt afectate de erori, este necesar să se repete de mai multe ori calculul de rafinare al celor trei constante pînă la convergența valorilor obținute.

2.1.2.4. **Sisteme în care $N>3$.** Determinarea constantelor de stabilitate cu ajutorul funcțiilor de concentrație în cazul în care $N>3$ constă principial în rezolvarea ecuațiilor ce exprimă aceste funcții în forma lor generală din relațiile (3), (4), (5), (6), (7) și (8). Rezolvarea fiecăreia din aceste ecuații necesită determinarea a N valori ale funcției corespunzătoare la N valori ale concentrației liganduluí la echilibru. Se obține deci un sistem de N ecuații cu N necunoscute (constantele $\beta_1,\beta_2 \ldots \beta_N$). Rezolvarea unui astfel de sistem este ușurată dacă expresia funcției de concentrație este o ecuație liniară în raport cu variabila a.

În sensul celor de mai sus, ecuația (3) poate fi rearanjată, de exemplu, în forma:

$$\bar{n}+(\bar{n}-1)\beta_1\cdot a+(\bar{n}-2)\,\beta_2\cdot a^2+(\bar{n}-3)\,\beta_3\cdot a^3+\ldots(\bar{n}-N)\,\beta_N\cdot a^N=0 \tag{132}$$

Dacă determinantul:

$$D=\begin{vmatrix} (\bar{n}_1-1)\,a_1 & (\bar{n}_2-2)\,a_1^2 \ldots\ldots\ldots (\bar{n}_N-N)\,a_1^N \\ (\bar{n}_1-1)\,a_2 & (\bar{n}_2-2)\,a_2^2 \ldots\ldots\ldots (\bar{n}_N-N)\,a_2^N \\ \vdots & \\ (\bar{n}_1-1)\,a_N & (\bar{n}_2-2)\,a_N^2 \ldots\ldots\ldots (\bar{n}_N-N)\,a_N^N \end{vmatrix} \tag{133}$$

scris pe baza a N ecuații de tip (132), este diferit de zero (valorile coloanelor diferă la fiecare măsură și nu sînt egale cu zero), sistemul poate fi rezolvat cu ajutorul *regulei lui Cramer*, obținîndu-se valorile celor N constante de stabilitate β_n. În mod asemănător poate fi rearanjată și rezolvată ecuația (6) referitoare la funcția Leden ν.

Funcțiile α_0, ψ și F [v. relațiile (4), (5) și (7)] pot fi de asemenea scrise sub forma unor ecuații liniare și rezolvate cu ajutorul regulei lui Cramer. O cale comodă de rezolvare se obține scriind:

$$F=\frac{\psi-1}{a}=\frac{1-\alpha_0}{\alpha_0 a}=\beta_1+\beta_2 a+\beta_3 a^2+\ldots\ldots\beta_N a^{N-1}, \tag{134}$$

pentru care determinantul unic:

$$D=\begin{vmatrix} 1 & a_1 & a_1^2 & \ldots\ldots\ldots & a_1^{N-1} \\ 1 & a_2 & a_2^2 & \ldots\ldots\ldots & a_2^{N-1} \\ \vdots & & & & \\ 1 & a_N & a_N^2 & \ldots\ldots\ldots & a_N^{N-1} \end{vmatrix}\neq 0, \tag{135}$$

permite rezolvarea sistemului și deci obținerea constantelor de stabilitate β_n.

O rearanjare într-o formă liniară și deci rezolvabilă prin procedeul de mai sus este posibilă și pentru funcția Fronaeus. Se poate folosi în acest scop transformarea indicată în relația (117).

Măsurînd deci N valori ale unei funcții de concentrație de exemplu $\bar{n}(a)$, este posibil în principiu să se calculeze cele N constante de stabilitate β_n, cu ajutorul regulei lui Cramer. În realitate această metodă conduce la valori semnificative asupra constantelor β_n numai dacă cele N perechi de valori $\bar{n}$ și a sînt determinate cu o precizie suficientă. Erorile comise în mod obișnuit asupra lui $\bar{n}$ și a fac adesea ca valorile β_n obținute din diferite grupe de N perechi $\bar{n}$ și a aparținînd la aceeași serie de experiențe să conducă la constante β_n complet diferite și uneori chiar lipsite de semnificație (valori negative). Din această cauză, J. Sullivan, J. Rydberg și W. Miller [135] [136], au propus calculul constantelor β_n plecînd de la un număr mare de determinări folosind metoda celor mai mici patrate care permite reducerea ansamblului de date experimentale la un sistem normal de ecuații de forma (132).

J. Sullivan și colaboratorii au efectuat calculul constantelor β_n cu ajutorul metodei celor mai mici patrate aplicată în ipoteza că numai concentrația a de coordinat liber este afectată de erori. Recent, L. Varga [137] a considerat că este mai realist să se considere că ambele mărimi $\bar{n}$ și a sînt afectate de erori standard:

$$\sigma_a = P_a$$

Scanned with OKEN Scanner

și

$$\sigma_{\bar{n}} = P_{\bar{n}}$$

P fiind eroarea reletivă medie proprie unui grup de date experimentale. Bazat pe această ipoteză care consideră erorile relative medii asupra lui a și $\bar{n}$ ca fiind egale, I. Varga a stabilit un program de calcul în FORTRAN pentru ordinatorul IBM 7040 cu ajutorul căruia au fost recalculate constantele de stabilitate β_n pentru sistemul $Cu^{2+}-NH_3$ plecînd de la datele experimentale $\bar{n}$ și a indicate de Bjerrum [1]. Privită cu atenție, ipoteza de bază a programului Varga nu este riguroasă deoarece se poate demonstra că eroarea asupra lui a implică o eroare diferită asupra lui $\bar{n}$.

Erorile standard ale celor două mărimi trebuie deci scrise:

$$\sigma_a = P_a$$

și

$$\sigma_n = Q_n$$

în care $P \neq Q$. Deosebirea dintre erorile relative medii P și Q este diferită de la un sistem la altul și este dependentă de numărul și valorile absolute ale constantelor β_n ale sistemului. Pe baza acestei observații, a fost elaborat un nou program de calcul [138] folosind deasemenea metoda celor mai mici patrate. Ecuațiile de bază ale acestui program derivă din teoria propagării erorilor. Astfel, din ecuația (132) care exprimă o funcție $Y = \varphi(n,a)$, varianța fiecărei valori experimentale a lui Y este dată de relația:

$$\sigma_Y^2 = \left(\frac{\partial Y}{\partial \bar{n}}\right)^2 \sigma_{\bar{n}}^2 + \left(\frac{\partial Y}{\partial a}\right)^2 \cdot \sigma_a^2 \qquad (136)$$

Efectuînd calculele cerute de această ecuație se obține:

$$\sigma_Y^2 = Q^2\bar{n}^2 \left(\sum_0^N \beta_n a^n\right)^2 + P^2 \left(\sum_0^N n(\bar{n}-n)\,\beta_n a^n\right)^2$$

Ținînd seama apoi de corelația dintre Q și P și anume:

$$Q = \left(\frac{\sum_0^N n^2 \beta_n a^n}{\sum_0^N n\beta_n a^n} - \bar{n}\right) P,$$

se poate scrie:

$$\sigma_Y^2 = P^2 \left(\left[\bar{n} \sum_0^N \beta_n a^n \left(\frac{\sum_0^N n^2 \beta_n a^n}{\sum_0^N n\beta_n a^n} - \bar{n} \right) \right]^2 + \left[\sum_0^N n(\bar{n}-n)\beta_n a^n \right]^2 \right). \qquad (137)$$

Din punct de vedere practic, este posibil să se afectuieze fiecare din datele experimentale de o varianță individuală, adică de a face să corespundă fiecărei valori a lui a o valoare particulară a lui P_a. Totuși, atunci cînd nu dispunem de informații suficiente asupra evaluării individuale a lui P_a și implicit a lui Q_n, este posibil să se utilizeze un procentaj mediu de incertitudine afectînd întregul ansamblu de date experimentale. Programul de calcul al constantelor β_n se realizează pe baza relațiilor (132) și (137). Varianța σ_Y fiind funcție de constantele β_n căutate, este posibil, printr-o serie de repetări succesive, să se rafineze estimarea ponderei (w_Y) fiecărei valori experimentale $\left(w_Y = \frac{1}{\sigma_Y^2}\right)$ și a valorilor corespunzătoare ale constantelor β_n, pînă la o convergență satisfăcătoare.

Trebuie remarcat faptul că cele trei programe de calcul indicate mai sus: Sullivan, Rydberg și Miller [135], L. Varga [137]. Luca și Berthon [138] conduc la rezultate foarte apropiate în cazul cînd calculul este aplicat pe date experimentale foarte precise. Acest lucru este ilustrat în tabela 2.3 în care sînt indicate constantele β_n pentru sistemul Cu^{+2}——NH_3,

Tabela 2.3

Constantele de stabilitate ($\lg \beta_n$) pentru sistemul $Cu^{+2}-NH_3$ calculate prin diferite metode folosind datele experimentale din lucrările lui Bjerrum [1].

$\ln \beta_n$	Metoda			
	Bjerrum [1]	Sullivan [135] [136]	Varga [137]	Luca-Berthon [138]
$\lg \beta_1$	4,15	4,134±0,004	4,137±0,004	4,138±0,002
$\lg \beta_2$	7,65	7,662±0,012	7,662±0,009	7,661±0,005
$\lg \beta_3$	10,54	10,532±0,022	10,529±0,015	10,529±0,017
$\lg \beta_4$	12,67	12,682±0,042	12,679±0,016	12,680±0,032

calculate cu cele trei programe pornind de la datele experimentale foarte precise din lucrările lui Bjerrum [1]. Dimpotrivă, dacă datele experimentale sînt afectate de erori importante, se obțin valori ale constantelor β_n care diferă în mod însemnat, dacă sînt calculate prin metode care neglijează neidentitatea erorilor relative medii asupra lui a și $\bar{n}$. În tabela 2.4 sînt indicate valorile β_n pentru sistemul Cd^{+2}——imidazol în KNO_3 0,5 mol.l^{-1} la 25° C, obținute prin ultimele două programe de calcul, plecînd de la date experimentale asupra lui a afectate de erori de aproximativ 1%.

Se deduce de aici concluzia că programele de calcul bazate pe metoda celor mai mici patrate propuse de Sullivan și Varga deși neriguroase din punct de vedere teoretic, dau rezultate bune în cazul aplicării lor la date experimentale foarte precise. Nu se poate însă aprecia în general care este limita admisă a erorilor asupra lui a care asigură o aplicabilitate satisfăcătoare a aces-

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 2.4

Constantele de stabilitate (β_n) pentru sistemul Cd^{+2} —imidazol, calculate prin diferite metode folosind date experimentale afectate de erori asupra lui a de 1%

β_n	Metoda	
	Varga [137]	Luca-Berthon [138]
β_1	$(4,5\pm0,1)\ 10^2$	$(4,5\pm0,1)\ 10^2$
β_2	$(7,6\pm0,3)\ 10^4$	$(7,9\pm0,3)\ 10^4$
β_3	$(8,7\pm2,6)\ 10^5$	$(4,9\pm3,5)\ 10^5$
β_4	$(2,1\pm0,6)\ 10^7$	$(3,2\pm0,9)\ 10^7$

tor două programe, deoarece această limită poate varia de la un sistem la altul în funcție de numărul și valorile absolute ale constantelor β_n.

Metoda extrapolărilor succesive. Constantele de stabilitate β_n pot fi calculate cu ajutorul funcțiilor de concentrație și prin extrapolări grafice, fie la $a=0$, fie la $a=\infty$[27, 28]. De cele mai multe ori se rezolvă pe această cale ecuația funcției Leden F [v. relația (7)]. Cum această funcție este ușor corelată cu ψ, α_0, n, $\frac{\bar{n}}{a}$ metoda extrapolării grafice capătă o aplicabilitate generală. Se poate scrie relația generală:

$$F_1=\frac{B-b}{b\cdot a}=\frac{\psi-1}{a}=\frac{1-\alpha_0}{\alpha_0\cdot a}=\frac{\exp\int_0^a\frac{\bar{n}}{a}\,da-1}{a}= \tag{138}$$

$$=\beta_1+\beta_2 a+\beta_3 a^2+\ldots+\beta_N a^{N-1}.$$

Se poate observa cu ușurință că:

$$\lim_{a\to 0} F_1=\beta_1.$$

Curba F_1—a tinde deci la limită ($a=0$) către valoarea primei constante de stabilitate β_1. Cunoscîndu-se acum β_1 se definește funcția secundară F_2:

$$F_2=\frac{F_1-\beta_1}{a}=\beta_2+\beta_3 a+\beta_4 a^2+\ldots+\beta_N a^{N-2}. \tag{139}$$

Reprezentînd pe un grafic F_2 în funcție de a se obține o curbă a cărei limită:

$$\lim_{a\to 0} F_2=\beta_2.$$

Funcțiile următoare sînt apoi calculate cu ajutorul relației generale:

$$F_t=\frac{F_t-\sum_1^{t-1}\beta_n a^{n-1}}{a^{t-1}}=\beta_t+\beta_{t+1}+\sum_{t+2}^{N}\beta_n a^{n-t}. \tag{140}$$

Prin extrapolări succesive se determină constantele β_t. Așa cum s-a arătat, funcția F_N, care caracterizează ultimul complex $t=N$, este invariabilă în raport cu a. Se continuă deci calculul constantelor de stabilitate prin extrapolarea funcțiilor F_t pînă cînd reprezentarea grafică F_t—a este o dreaptă paralelă cu abscisa. Această funcție va fi:

$$F_N=\beta_N.$$

Metoda extrapolărilor succesive la $a=0$ se aplică cu succes la sisteme în care N este maximum egal cu 4. Pentru sisteme cu $N>4$, ultimele constante de stabilitate vor fi afectate de erori însemnate, deoarece, așa cum se poate observa din (140), fiecare din funcțiile F_t este calculată cu ajutorul constantelor precedente. Erorile asupra primelor constante se cumulează și, deci, cu cît este mai mare t, cu atît constanta corespunzătoare este mai puțin precisă. Pentru a înlătura acest inconvenient, S. Ahrland și I. Grenthe [29] propun rearanjarea ecuației (136) sub forma

$$F_1 \cdot a^{1-N}=\beta_N+\beta_{N-1}\cdot a^{-1}+\sum_{1}^{N-2}\beta_n \cdot a^{n-N}, \qquad (141)$$

care permite calculul constantelor de stabilitate prin extrapolări succesive la $a^{-1}=0$. Prin acest procedeu sînt obținute mai întîi constantele de stabilitate corespunzătoare complecșilor superiori. Dacă măsurările experimentale ale funcției F sînt corecte și calculul este efectuat corect, se obțin aceleași valori pentru constantele β_n prin ambele metode de extrapolare. Dacă valorile obținute diferă în funcție de procedeul de extrapolare, este necesară o rafinare a acestora prin aproximări succesive. De exemplu, dacă valorile constantelor β_{t+2}, β_{t+3} . . . β_N au fost determinate cu suficientă precizie prin extrapolări la $a^{-1}\to 0$, se poate calcula suma $\sum_{t+2}^{N}\beta_n \cdot a^{n-t}$ și ecuația sub forma:

$$F_t'=F_t-\sum_{t+2}^{N}\beta_n\, a^{n-t}=\beta_t+\beta_{t+1}\, a. \qquad (142)$$

Reprezentînd grafic F_t' în funcție de a se obține o dreaptă a cărei pantă este egală cu β_{t+1}, iar intersecția cu axa ordonatelor egală cu β_t.

Așa cum s-a arătat mai sus, corelația (138) permite transformarea altor funcții de concentrație în funcția F și deci calcularea constantelor β_n prin metoda descrisă. Este posibilă însă și rezolvarea directă prin extrapolări succesive a oricăreia din funcțiile de concentrație.

Expresia (3) a funcției $\bar{n}$ poate fi rearanjată în scopul rezolvării prin extrapolări succesive, sub următoarea formă:

$$G_1=\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})a}=\beta_1+\frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}}\beta_2\cdot a+\sum_{3}^{N}\frac{n-\bar{n}}{1-\bar{n}}\beta_n\cdot a^{n-1}. \qquad (143)$$

Se poate observa că limita funcției G_1, cînd $a\to 0$ este egală cu β_1. F. Rossotti și H. Rossotti [2] recomandă reprezentarea grafică:

G_1 în funcție de $\frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}}a$. În acest caz, intersecția curbei obținute cu axa ordonatelor reprezintă valoarea constantei β_1, iar panta limită a acestei curbe este egală cu β_2. Dacă constantele $\beta_1, \beta_2 \ldots \beta_{t-1}$ au fost determinate, expresia:

$$G_t = \sum_{0}^{t-1} \frac{\bar{n}-n}{t-\bar{n}} \beta_n \cdot a^{n-t} = \beta_t + \beta_{t+1} \cdot \frac{t+1-\bar{n}}{t-\bar{n}} a + \sum_{t+2}^{N} \frac{n-\bar{n}}{t-\bar{n}} \beta_n a^{n-t} \qquad (144)$$

permite calculul constantelor β_t și β_{t+1}. În acest scop, se reprezintă β_t în funcție de $\frac{t+1-\bar{n}}{t-\bar{n}}a$. Punctul de coordonate $[G_t, 0]$ indică valoarea constantei β_t, iar tangenta la curba obținută trasată din acest punct este egală cu β_{t+1}.

Ecuația (3) poate fi aranjată și în scopul calculului constantelor β_n prin extrapolări succesive la $a^{-1} \to 0$. Se poate scrie în acest scop:

$$G'_N = \frac{\bar{n} \cdot a^{-N}}{N-\bar{n}} = \beta_N + \beta_{N+1}\left(\frac{N-1-\bar{n}}{N-\bar{n}}\right) a^{-1} + \sum_{1}^{N-2} \left(\frac{n-\bar{n}}{N-\bar{n}}\right) \beta_n \cdot a^{n-N} \qquad (145)$$

sau:

$$G''_N = \frac{(N-\bar{n})a}{N-1-\bar{n}} = \frac{\beta_{N-1}}{\beta_N} + \frac{\beta_{N-2}}{\beta_N}\left(\frac{\bar{n}-N+2}{N-1-\bar{n}}\right) a^{-1} + \\ + \sum_{0}^{N-3} \left(\frac{\bar{n}-n}{N-1-\bar{n}}\right) \frac{\beta_n}{\beta_N} a^{n-N+1}. \qquad (146)$$

Funcția Fronaeus poate fi de asemenea utilizată în scopul determinării constantelor β_n prin extrapolări succesive [30].
Relația (8) scrisă sub forma:

$$\left(\frac{\bar{n}}{a}\right)_1 = \frac{\beta_1 + 2\beta_2 a + 3\beta_3 a^2 + \cdots + N\beta_N \cdot a^{N-1}}{1 + \beta_1 a + \beta_2 a^2 + \beta_3 a^3 + \cdots + \beta_N a^N} \qquad (146)$$

arată că $\lim_{a \to 0}\left(\frac{\bar{n}}{a}\right)_1 = \beta_1$. Calculul următoarelor constante de stabilitate se face cu ajutorul funcțiilor $\left(\frac{\bar{n}}{a}\right)_t$ derivate din $\left(\frac{\bar{n}}{a}\right)_1$:

$$\left(\frac{\bar{n}}{a}\right)_t = \frac{\left(\frac{\bar{n}}{a}\right)_{t-1} - \lim_{a \to 0}\left(\frac{\bar{n}}{a}\right)_{t-1}}{a}. \qquad (147)$$

Limitele funcțiilor $\left(\frac{\bar{n}}{a}\right)_t$ cînd $a \to 0$, sînt expresii care conțin toate constantele de stabilitate de la β_1 la β_t. Astfel:

$$\lim_{a\to 0}\left(\frac{\bar{n}}{a}\right)_2 = 2\,\beta_2 - \beta_1^2, \tag{148}$$

$$\lim_{a\to 0}\left(\frac{\bar{n}}{a}\right)_3 = 3\,\beta_3 - 3\,\beta_1\cdot\beta_2 + \beta_1^3 \tag{149}$$

$$\lim_{a\to 0}\left(\frac{\bar{n}}{a}\right)_4 = 4\,\beta_4 - 4\,\beta_1\beta_3 + 4\,\beta_1^2\beta_2 - 2\,\beta_2^2 - \beta_1^4 \cdot \tag{150}$$

Este ușor de înțeles că această metodă poate fi aplicată numai dacă valorile n și a sînt măsurate cu mare precizie, deoarece valoarea unei constante β_t cumulează erorile tuturor constantelor anterioare.

Dacă una din funcțiile α_c este accesibilă experimental, o metodă de calcul pentru constantele β_n prin extrapolări succesive poate fi aplicată pornind de la una din expresiile:

$$c_{F_0} = \frac{a^c}{\alpha_c} = \frac{1}{\alpha_c} + \frac{\beta_1}{\alpha_c}\cdot a + \frac{\beta_2}{\alpha_c}\,a^2 + \cdots \frac{\beta_N}{\alpha_c}\,a^N. \tag{151}$$

sau

$$c_{F_0}\cdot a^{-N} = \frac{a^{c-N}}{\alpha_c} = \frac{\beta_N}{\alpha_c} + \frac{\beta_{N-1}}{\alpha_c}\,a^{-1} + \sum_1^{N-2}\frac{\beta_N}{\alpha_c}\cdot a^{n-N}. \tag{152}$$

O primă extrapolare prin care se obține:

$$\lim_{a\to 0} c_{F_0} = \beta_c^{-1}, \tag{153}$$

permite determinarea constantei β_c. Ecuațiile (151) sau (152) sînt apoi folosite pentru calculul constantelor β_n, fie prin extrapolări la $a \to 0$ [ecuația (151)], fie la $a^{-1} \to 0$ [ecuația (152)]. O verificare a preciziei cu care sînt determinate constantele β_n este posibilă în cadrul acestei metode, dacă se observă că:

$$\lim_{a\to 0} c_{F_c} = \frac{\alpha_c}{\alpha_c} = 1. \tag{154}$$

Metoda Bjerrum. Asemănător sistemelor mai simple descrise în 2.1.2.2. și 2.1.2.3 se poate defini și pentru sistemele de complecși cu $N > 3$, o constantă medie:

$$K = \left(\frac{1}{a}\right)_{\bar{n}=\frac{N}{2}}. \tag{155}$$

Ținînd seama de relația statistică (82), Bjerrum propune pentru calculul constantelor succesive parțiale sau totale de stabilitate, relațiile generale:

$$K_n = \frac{N-n+1}{n} \cdot K \cdot x^{N+1-2n} \tag{156}$$

și

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \ldots K_n = \binom{N}{n} \cdot K^n \cdot x^{n(N-n)}, \tag{157}$$

în care $\binom{N}{n} = N!/(N-n)!\, n!$.

În (156) și (157) x este *factorul de separare* (v. p. 42), care poate fi calculat din înclinarea curbei n—a după prodedeul indicat prin ecuațiile (89), (90) și (91). Pentru sistemele cu $N>3$ acest calcul este laborios, fapt pentru care se indică folosirea unei diagrame în care se reprezintă Δ în funcție de lg x pentru diferite valori ale lui N. Această diagramă, care este arătată în figura 2.16, se reproduce la scară suficient de mare pentru a permite determinarea grafică a valorii lui x cu o precizie corespunzătoare.

J. Bjerrum [1] propune de asemenea calcularea constantelor succesive de stabilitate K_n cu ajutorul următoarei relații:

$$K_n = \left(\frac{1}{a}\right)_{n=n-0,5} \cdot \frac{1+\sum_{t=1}^{t=n-1} \frac{1+2t}{a^t \cdot K_{n-1} \cdot K_{n-2} \ldots K_{n-t}}}{1+\sum_{t=1}^{t=N-n} (1+2t)\, a^t \cdot K_{n+1} \cdot K_{n+2} \ldots K_{n+t}}, \tag{158}$$

dedusă din expresia (125) aplicată cazului a N complecși. Folosirea acestei relații se face după indicațiile date referitor la relațiile (129), (130) și (131). Calculul constantelor de stabilitate β_n cu ajutorul relației (158) se repetă de mai multe ori folosind valorile îmbunătățite, pînă la convergența rezultatelor.

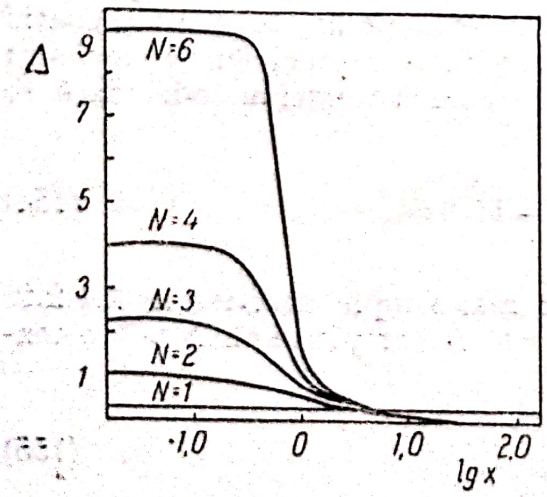


Fig. 2.16. Curbele $\Delta - \lg x$ pentru diferite valori ale lui N.

2.2. PROPRIETĂȚI FIZICE ADITIVE

O serie de proprietăți ale soluțiilor în care s-a stabilit echilibrul:

$$q\,B + p_p\,A \rightleftarrows B_q\,A_p, \tag{159}$$

depind de concentrația tuturor speciilor chimice existente în soluție. Aceste proprietăți, numite și *aditive*, vor fi notate în cele ce urmează cu Y. Dependența unei astfel de proprietăți, de concentrațiile componentelor echilibrului (159) se poate exprima prin relația generală:

$$Y = l\left(\sum_{1}^{Q}\sum_{0}^{P} y_{q,p}[B_qA_p] + y_A \cdot a\right), \tag{160}$$

în care $y_{q,p}$ și y_A sînt factorii intensivi ai speciilor B_qA_p și A, iar l este o constantă care depinde de metoda experimentală de determinare a proprietății Y.

Astfel:

— dacă Y reprezintă absorbția optică, $y_{q,p}$ și y_A vor fi coeficienții molari de extincție, iar l lungimea drumului optic;

— dacă Y reprezintă conductibilitatea electrică a soluției, $y_{q,p}$ și y_A vor fi mobilitățile ionice, iar l constanta celulei de măsură;

— dacă Y este unghiul de rotație al planului luminii polarizate, factorii y vor fi rotațiile molare, iar l lungimea drumului optic etc.

Dacă se studiază variația proprietăților Y în funcție de compoziția soluției, adică de concentrațiile inițiale ale speciilor B și A, se pot trage concluzii cu privire la formula complecșilor formați și se pot institui metode de determinare a constantelor de stabilitate ale acestora.

Principiile acestor metode rămîn aceleași oricare ar fi proprietatea Y aleasă. Datorită multitudinii proprietăților aditive Y, aceste metode au fost denumite *generale*. În toate aceste metode, fiind vorba de o variație a compoziției soluției, este necesar să se aleagă un mediu ionic potrivit, pentru a asigura menținerea constantă a coeficienților de activitate ai tuturor speciilor prezente în soluție. În aceste condiții, legea acțiunii maselor poate fi aplicată concentrațiilor speciilor reactante.

Relația (160) arată că proprietatea Y este aditivă, deci valoarea sa se obține însumînd cantitățile corespunzătoare fiecărui component al echilibrului (159). Se înțelege că variația unei astfel de proprietăți în funcție de compoziția soluției este greu de interpretat. Din această cauză, metodele generale care vor fi descrise mai jos vor impune anumite condiții experimentale care fac o serie de factori y să devină egali cu zero. În acest mod, echilibrul (159) este studiat prin intermediul unui număr redus de specii reactante.

2.2.1. METODA VARIAȚIILOR CONTINUE

Metoda variațiilor continue este una din cele mai folosite metode pentru studiul formării complecșilor în soluție. A fost utilizată pentru prima dată

în scopuri limitate de I. Ostromîslenski [31] și R. B. Denison [32] și apoi fundamentată teoretic de P. Job [33].

În principiu, se amestecă un volum $1-x$ de soluție a speciei B (de concentrație C) cu un volum x de soluție a speciei A (de concentrație ρC) și se măsoară proprietatea Y. Se repetă măsurarea acestei proprietăți la o serie de amestecuri pentru care x variază de la 0 la 1. Dacă B reacționează cu A conform echilibrului (159), formînd complexul $B_q A_p$, valoarea proprietății Y va trece printr-un maxim sau minim pentru o anumită valoare a lui x. Amestecul în volume al soluțiilor de B și A corespunzător valorii x_{maxim} se numește *amestec maxim* sau *compoziție maximă* și reprezintă de cele mai multe ori soluția în care s-a format cantitatea maximă de complex $B_q A_p$. Pentru determinarea compoziției maxime, proprietatea Y se reprezintă grafic în funcție de x (v. fig. 2.17).

Dacă soluțiile inițiale ale lui B și A sînt izomolare ($\rho=1$) x_{maxim} nu variază cu concentrația C și valoarea sa corespunde raportului dintre q și p, indicînd deci formula complexului format.

În cazul amestecurilor de soluții neizomolare ($\rho\neq1$), poziția maximumului pe curba $Y-x$ este influențată de stabilitatea complexului format, fapt care permite în anumite cazuri determinarea constantei de stabilitate $\beta_{q,p}$.

Toate afirmațiile de mai sus sînt valabile numai în cazul cînd cei doi constituenți simpli B și A au formulă chimică bine definită, iar echilibrului (158) i se poate aplica legea acțiunii maselor. De asemenea, pentru obținerea unor rezultate bune este necesar ca în întreaga gamă de concentrații folosite, echilibrul (159) să nu fie însoțit de alte echilibre secundare.

Relația (160), care exprimă dependența proprietății Y de compoziția soluției, poate fi scrisă și în forma mai simplă:

$$Y=f_x(b, a, z), \tag{161}$$

în care z reprezintă concentrația de echilibru a complexului B_qA_p. Cînd x variază, funcția Y va trece printr-un maxim pentru care derivata sa va fi nulă:

$$Y'=f'_x(b)b'+f'_x(a)a'+f'_x(z)z'=0. \tag{162}$$

Deoarece valoarea maximă a lui x corespunde concentrației maxime a complexului B_qA_p, z' va fi egal cu zero. Aceasta cere ca $f'_x(a)=f'_x(b)=0$, adică Y să nu depindă de concentrațiile b și a. Această condiție este îndeplinită cînd factorii intensivi y_B și y_A sînt nuli.

În acest caz:

$$Y=f_x(z). \tag{163}$$

Astfel, dacă proprietatea Y este absorbția optică, este necesar ca la lungimea de undă la care se fac măsurările, coeficienții molari de extincție ai speciilor B și A să fie egali cu zero ($\varepsilon_A=\varepsilon_B=0$).

Scanned with OKEN Scanner

În cazul în care unul din cei doi factori intensivi, de exemplu y_B, este diferit de zero, funcţia Y va fi de forma:

$$Y=f_x(b, z). \qquad (164)$$

Reprezentarea grafică a acestei funcţii nu poate da indicaţii directe asupra echilibrului de formare a complexului. Este însă posibil, aşa cum se arată în figura 2.17, ca funcţia (164) să se reducă la o funcţie de forma (163,) făcînd diferenţa dintre curba experimentală *1* şi dreapta *3* care uneşte pe grafic valorile lui Y pentru $x=0$ şi $x=1$. Această dreaptă reprezintă de fapt contribuţia speciei B la valoarea proprietăţii măsurate Y. Se obţine astfel curba *2*, care reprezintă funcţia $Y=f_x(z)$.

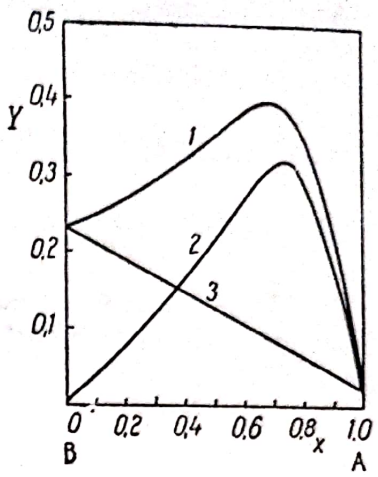


Fig. 2.17. Curba J o b (soluţii echimolare) pentru sistemul Ni II—NH_3, de tip BA_3, în care $y_{BA_3}\neq 0$ şi $y_B\neq 0$ [33]: *1* — curba experimentală; *2* — curba diferenţei dintre datele experimentale şi dreapta *3* referitoare la absorbţia componentei *B*.

În cazul absorbţiei optice, curba $Y=f_x(z)$ se poate obţine direct, efectuînd măsurările extincţiei în raport cu probe martor care conţin aceeaşi cantitate din specia simplă ca şi amestecul.

Dacă atît y_A cît şi y_B sînt diferiţi de zero, obţinerea curbei de tip Job nu mai este posibilă şi se vor folosi alte metode pentru studiul complexului format.

Toate consideraţiile de mai sus presupun pentru simplificarea expunerii, formarea în soluţie a unui singur complex. Implicaţiile aduse de formarea mai multor complecşi sau de existenţa unor reacţii secundare se vor expune ulterior.

Studiul complecşilor în soluţie prin metoda variaţiilor continue comportă, aşa cum s-a arătat, două părţi:

a) cercetarea amestecurilor de soluţii izomolare în scopul determinării coeficienţilor stoichiometrici q şi p, deci a formulei complexului;

b) cercetarea amestecurilor de soluţii neizomolare în scopul determinării constantei de stabilitate β_{qp}.

2.2.1.1. **Determinarea coeficienţilor stoichiometrici q şi p din studiul soluţiilor izomolare.** Echilibrul (159) poate fi scris şi în forma generală:

$$qB+pA-\sum_i \nu_i C_i=0, \qquad (165)$$

în care C_i reprezintă speciile care se formează în urma reacţiei dintre B şi A. Concentraţia unora din speciile C_i poate fi egală cu zero. Coeficienţii stoichiometrici ν_i, corespunzători produşilor reacţiei, vor fi socotiţi pozitivi, iar q şi p, corespunzători reactanţilor, vor fi negativi.

Conform principiului metodei variaţiilor continue, pentru seriile de amestecuri de soluţii echimolare suma concentraţiilor iniţiale ale lui B şi A va fi:

$$C(1-x)+Cx=C=constant.$$

Aplicînd legea acțiunii maselor ecuației (165), rezultă:

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = \beta_{qp}\, b^q a^p. \tag{166}$$

Logaritmînd expresia (166) și derivînd în raport cu x, se obține:

$$\sum_i \nu_i \frac{c_i'}{c_i} = q\frac{b'}{b} + p\frac{a'}{a}. \tag{167}$$

Totodată, dacă se notează $\nu_i z$ creșterea concentrației pentru specia de ordin i, se pot scrie concentrațiile speciilor reactante și ale produșilor de reacție la echilibru:

$$\begin{aligned} b &= C(1-x) - q\cdot z \\ a &= Cx - p\cdot z \\ c_i &= C_i + \nu_i z. \end{aligned} \tag{168}$$

Mărimea z este pozitivă și reprezintă raportul dintre creșterea concentrației produșilor reacției și coeficienții stoichiometrici, adică produsul reacției. Derivînd ecuațiile (168) în funcție de x, se obține:

$$\begin{aligned} b' &= C - q\cdot z' \\ a' &= C - p\cdot z' \\ c_i &= \nu_i z', \end{aligned} \tag{169}$$

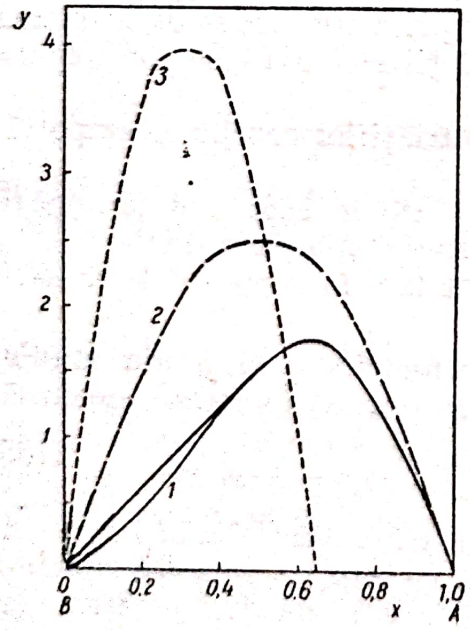


Fig. 2.18. Diagrama *proprietate Y—compoziție*, curbele:

$1 - z = \varphi(x)$; $2 - \frac{z}{x}$; $3 - |z'|$ pentru un complex de tip BA_3.

în care $z'=0$ exprimă condiția de maxim a produsului reacției z. Dacă se înlocuiesc valorile (169) în (167), făcînd $z'=0$ și se utilizează primele două egalități din ecuațiile (168), rezultă valoarea maximă z pentru ecuația (165) [sau, în particular, (159)], adică valoarea raportului coeficienților stoichiometrici:

$$\frac{p}{q} = \frac{x_{max}}{1-x_{max}}. \tag{170}$$

Se observă că în cazul utilizării soluțiilor echimolare, poziția maximumului curbei proprietate Y—compoziție nu depinde decît de raportul coeficienților stoichiometrici și este independentă de valoarea constantei de stabilitate β_{qp} sau de concentrația inițială C.

Mărimea fizică măsurată Y este o funcție de z[$Y=f_x(z)$], care de asemenea este o funcție de x, ($z=\varphi(x)$). Dacă se construiește

diagrama proprietatea Y—compoziție reprezentînd pe ordonată Y sau z, iar pe abscisă x în cazul unui complex de tip BA_2 (v. fig. 2.18), se observă că partea stîngă prezintă o inflexiune și un punct de atingere cu tangenta dusă din origine [34].

Considerînd funcția $\frac{z}{x}$ ce reprezintă panta curbei $z=\varphi(x)$ și urmărind variația ei la stînga maximumului, se observă că întrucît maxima acestei funcții este dată de $\left(\frac{z}{x}\right)'=0$, pentru stînga curbei rezultă $z'=\frac{z}{x}$. În cazul formării de complecși de tip B_nA, partea dreaptă a curbei prezintă o inflexiune și un punct de atingere la tangetă, astfel că utilizînd funcția $\frac{z}{1-x}$ rezultă $z'=-\frac{z}{1-x}$.

Înlocuind în ecuația (167) valorile din ecuațiile (169), în care $z'=\frac{z}{x}$, și ale celor din ecuațiile (168), se obține:

$$\sum_i \nu_i \frac{C_i}{c_i} = q\frac{C}{b} + \Delta\nu, \tag{171}$$

unde $\Delta\nu=\sum_i \nu_i-(q+p)$ reprezintă creșterea numărului de moli în reacția rezultată.

În cazul particular al reacției (159), $\Delta\nu=1-q-p$, și deoarece $C_i=0$, rezultă

$$b=C\frac{q}{q+p-1}. \tag{172}$$

Din relația (172) se observă că valoarea concentrației componentei B la echilibru, corespunzătaore punctului stîng de atingere cu tangenta, nu depinde de constanta de echilibru, ci numai de coeficienții stoichiometrici. După cum rezultă din ecuațiile (168) și (172), valoarea produsului de reacție în punctul dat este:

$$z=\frac{C}{q}\left(\frac{p-1}{q+p-1}-x\right). \tag{173}$$

Cu condiția simplificatoare $z \ll C$, ecuația (173) devine:

$$x=\frac{p-1}{q+p-1}. \tag{174}$$

Pentru un complex mononuclear ($q=1$), ecuațiile (172), (173) și (174) devin:

$$b=\frac{C}{p} \tag{175}$$

$$z=C\left(\frac{p-1}{p}-x\right) \tag{176}$$

$$x=\frac{p-1}{p}. \tag{177}$$

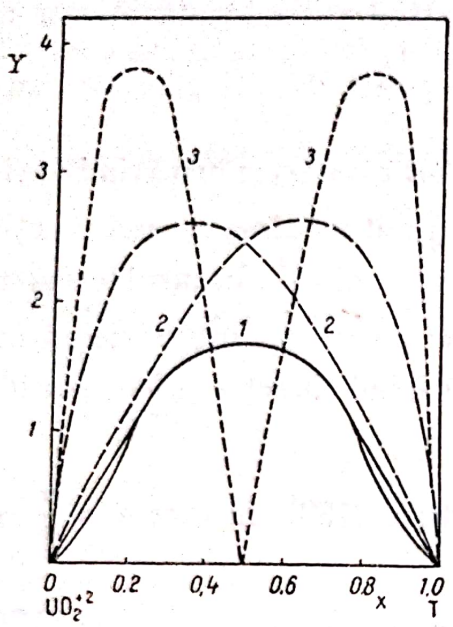


Fig. 2.19. Diagrama *proprietate Y—compoziție*, curbele:

$1 - z=\varphi(x)$; $2 - \frac{z}{x}$ și $\frac{z}{1-x}$; $3 - |z'|$ pentru sistemul UO_2^{2+} — thoron [54], în care se formează un complex de tip B_2A_2.

În acest caz, punctul stîng de atingere coincide cu coordonata ($b=C$) pentru $p=1$. Similar, pentru complecșii polinucleari B_qA_p, care prezintă puncte de atingere în ambele părți (v. fig. 2.19) se poate face înlocuirea $z' = -\frac{z}{1-x}$, obținînd pentru punctele din dreapta:

$$\sum \nu_i \frac{C_i}{c_i} = p\frac{C}{a} + \Delta\nu \qquad (178)$$

$$a = C\frac{p}{q+p-1} \qquad (179)$$

$$z = \frac{C}{p}\left(x - \frac{p}{q+p-1}\right). \qquad (180)$$

Cu condiția ca $z \ll C$, rezultă:

$$x = \frac{p}{q+p-1}, \qquad (181)$$

iar cînd $p=1$,

$$a = \frac{C}{q} \qquad (182)$$

$$z = C\left(x - \frac{1}{q}\right) \qquad (183)$$

$$x = \frac{1}{q}. \qquad (184)$$

În cazul cînd $q=1$, punctul de atingere drept coincide cu începutul coordonatei ($a=C$).

Dacă se reprezintă funcțiile $\frac{z}{x}$ și $-\frac{z}{1-x}$ în valoare absolută (v. fig. 2.18 și 2.19), se observă că maximele acestor curbe coincid ca abscisă cu punctul de atingere al tangentei față de curba $z=\varphi(x)$. Fiecare din punctele de tangentă caracterizează compoziția soluției la care se atinge produsul maxim de reacție în raport cu componentele corespunzătoare.

Considerînd produsul de disociere α ca fiind raportul dintre maximumul posibil al produsului și valoarea sa reală, se poate ușor demonstra că punctele de atingere corespund minimumului gradului de disociere. Astfel, pentru partea din stînga:

$$\alpha = \frac{\frac{Cx}{p} - z}{\frac{Cx}{p}} = 1 - \frac{pz}{Cx},$$

a cărui derivată este $-\frac{p}{C}\left(\frac{z}{x}\right)'$, iar derivata a doua $-\frac{p}{C}\left(\frac{z}{x}\right)''$. Rezultă că valoarea maximă a funcției $\frac{z}{x}$ corespunde valorii minime a lui α. Curbele reprezentate în figurile 2.18 și 2.19 au fost calculate pentru astfel de valori C și β_{qp}, încît să se respecte condiția $z \ll C$; valoarea minimă a lui α fiind în acest caz apropiat de unitate.

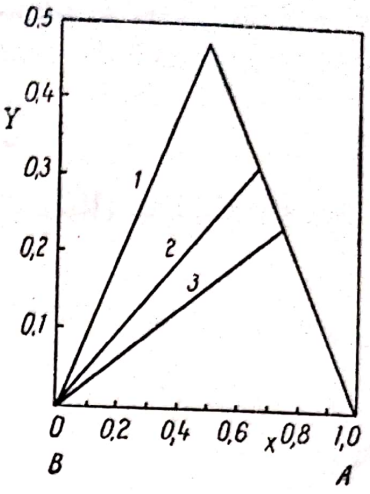


Fig. 2.20. Aspectul curbelor Job pentru complecșii foarte stabili:
1 — complex de tip BA; *2* — complex de tip BA_2; *3* — complex de tip BA_3.

La limită, pentru $\beta_{qp} \to \infty$, funcția z devine o linie frîntă în care partea stîngă are ecuația $z = \frac{Cx}{p}$, iar partea dreaptă ecuația $z = C\frac{1-x}{q}$ (vezi fig. 2.20). Pantele acestor drepte sînt invers proporționale cu coeficienții stoichiometrici, ceea ce explică de ce creșterea curbei Job este cu atît mai înceată cu cît coeficientul n din complexul simplu BA_n este mai mare. Pentru complexul BA pantele tangentelor sînt egale, iar punctele de atingere se află în punctele inițiale ($a = C$ și $b = C$), astfel că în acest caz se poate aplica procedeul lui S c h a e p p i și T r e a d w e l l, pentru obținerea constantei de stabilitate din valoarea gradului de discoiere α. În cazurile cînd $q \neq 1$ și $p \neq 1$, acest procedeu este eronat.

O dată cu creșterea lui C și β_{qp} cresc și valorile $\frac{z}{x}$ și $\frac{z}{1-x}$, iar α descrește corespunzător; valorile absciselor încep să se deosebească de cele obținute din ecuațiile (174), (177) și (181), (184), iar maximele respective devin mai line. Limitele funcțiilor $\frac{z}{x}$ și $\frac{z}{1-x}$ pentru $\beta_{qp} \to \infty$ sînt:

$$\frac{z}{x} = \frac{C}{p} \text{ (stînga) și } \frac{z}{x} = \frac{C}{q} \cdot \frac{1-x}{x} \text{ (dreapta)}$$

$$\text{și respectiv } \frac{z}{1-x} = \frac{C}{p} \cdot \frac{x}{1-x} \text{ și } \frac{z}{1-x} = \frac{C}{q}. \qquad (185)$$

În mod analog evoluează și funcția (z') ce exprimă punctele de inflexiune. Cînd $\beta_{qp} \to \infty$, această funcție este identică la stînga maximumului cu funcția $\frac{z}{x}\left(z' = \frac{C}{p}\right)$, iar la dreapta cu $C - \frac{z}{1-x}\left(z' = -\frac{C}{q}\right)$. Pentru valori finite ale constantei de stabilitate, derivînd ecuațiile (169) în funcție de x, se obține:

$$\begin{aligned} b'' &= -q \cdot z'' \\ a'' &= -p \cdot z'' \\ C_i'' &= \nu_i \cdot z''. \end{aligned} \qquad (186)$$

Deci, în punctele de inflexiune ale funcției z, adică la $z''=0$, valorile $b''=a''=C_i''=0$. Derivînd ecuația (167) și înlocuind valorile de mai sus, rezultă:

$$\sum \nu_i \left(\frac{c_i'}{c_i}\right)^2 = q\left(\frac{b'}{b}\right)^2 + p\left(\frac{a'}{a}\right)^2. \tag{187}$$

Substituind în (187) valorile:

$$\frac{b'}{b} = -C\,\frac{p\,(q+p)+a\sum_i \frac{\nu_i^2}{c_i}}{p^2b+q^2a+ba\sum_i \frac{\nu_i^2}{c_i}}$$

$$\frac{a'}{a} = C\,\frac{q\,(q+p)+b\sum_i \frac{\nu_i^2}{c_i}}{p^2b+q^2a+ba\sum_i \frac{\nu_i^2}{c_i}} \tag{188}$$

și

$$\frac{c_i'}{c_i} = \frac{\nu_i}{c_i}\,C\,\frac{pb-qa}{p^2b+q^2a+ba\sum_i \frac{\nu_i^2}{c_i}},$$

obținute prin înlocuirea lui c_i', b' și a' din (169) în (167), se ajunge la egalitatea:

$$q\left[p\,(q+p)+a\sum_i \frac{\nu_i^2}{c_i}\right]^2 + p\left[q\,(q+p)+b\sum_i \frac{\nu_i^2}{c_i}\right]^2 = (pb-qa)^2\sum_i \frac{\nu_i^2}{c_i^2}, \tag{189}$$

care arată dependența între mărimile concentrațiilor de echilibru în punctele de inflexiune. Particularizînd pentru ecuația (159), după înlocuirea valorilor din ecuația (168) se obține o ecuație pătratică în z:

$$q\,[Cx+(q+p-1)\,p\cdot z]^2 + p\cdot C\,[(1-x)+(q+p-1)\,q\cdot z]^2 = C^2\,[p-(q+p)\,x]^2, \tag{190}$$

care are două rădăcini, cu formula unificată,

$$\frac{z}{C} = \pm\frac{x-\frac{p}{q+p}}{\sqrt{qp\,(q+p-1)}} - \frac{1}{(q+p)\,(q+p-1)}. \tag{191}$$

Semnul minus înaintea termenului al doilea corespunde punctului stîng de inflexiune, a cărui abscisă este mai mică decît abscisa punctului maxim $\left(\frac{p}{q+p}\right)$ al curbei $z=\varphi(x)$, iar semnul plus indică punctul drept de inflexiune.

Dacă $q=1$, atunci funcția z are numai un punct de inflexiune în stînga, de coordonată

$$z = \frac{C}{p}\left(\frac{p-1}{p+1} - x\right). \tag{192}$$

Dacă $p=1$, funcția z are un singur punct de inflexiune, de coordonată:

$$z=\frac{C}{q}\left(x-\frac{2}{q+1}\right) \tag{193}$$

situat la dreapta maximumului.

Cu condiția $z \ll C$, ecuațiile (191), (192) și (193) devin:

$$x-\frac{p}{q+p}=\pm\frac{\sqrt{\frac{qp}{q+p-1}}}{q+p} \tag{194}$$

$$x=\frac{p-1}{p+1} \tag{195}$$

$$x=\frac{2}{q+1}, \tag{196}$$

relații simple care permit aflarea coeficienților q și p.

Funcția z' care indică punctele de inflexiune ale funcției z', caracterizează intensitatea reacției chimice. Astfel, punctul stîng de inflexiune (maximumul curbei z') al curbei $z=\varphi(x)$ poate fi privit ca punct al intensității maxime a transformării componentei A (sau B, în cazul punctului drept de inflexiune).

Este interesant să se analizeze care sînt posibilitățile de folosire a acestor puncte speciale de inflexiune, de atingere și de maxim de pe curbele Job, precum și concluziile care se pot trage din aspectul curbelor. Diagrama ce reprezintă dependența $z=\varphi(x)$ într-un sistem sau altul poate fi construită pe baza datelor experimentale, prin măsurarea unei mărimi Y, proporțională cu z, la diferite valori ale lui x. În cazul formării unui complex B_qA_p după reacția (159), primele concluzii asupra compoziției complexului se pot trage din absența sau prezența pe curbă a punctelor de inflexiune și de atingere. Astfel, dacă partea stîngă a diagramei este bombată pentru toate valorile lui x, fără puncte deosebite în acest domeniu, înseamnă că $p=1$ (analog, pentru dreapta, $q=1$). Acest lucru se poate vedea în figurile 2.18 și 2.19 corespunzătoare unor complecși de tip BA_n. Cînd punctele de inflexiune de pe ambele ramuri ale curbei lipsesc, punctele de atingere se află în punctele inițiale de coordonate $a=C$ și $b=C$, iar abscisa punctului maxim este 0,5, complexul este de tip BA. Dacă maximumul curbei Job are abscisa $x=0{,}5$, iar pe ambele ramuri se găsesc puncte de inflexiune și de atingere, se poate conchide că este un complex în care $q=p>1$ (v. fig. 19). Acest lucru a permis aflarea formulei complexului în sistemul Fe(III) — chromazurol S [35] și în sistemul UO_2^{2+} — thoron [52], cînd s-a găsit că $q=p=2$.

Totuși, este dificil să se obțină curbe exacte în vecinătatea punctelor $x=0$ și $x=1$ datorită erorilor experimentale mai mari în aceste zone; de asemenea, pentru complecșii foarte stabili, inflexiunile nu se disting pe curba $z=\varphi(x)$.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru verificarea prezenței punctelor speciale și pentru localizarea lor mai precisă, sînt utile funcțiile ajutătoare $\frac{z}{x}$, $\frac{z}{1-x}$ și $z' \simeq \frac{\Delta z}{\Delta x}$. Așa cum se observă din figurile 2.18 și 2.19, maximele funcției $|z'|$ concordă cu punctele de inflexiune, iar maximele funcțiilor $\frac{z}{x}$ și $\frac{z}{1-x}$ concordă cu punctele de atingere ale tangentelor la curba $z=\varphi(x)$.

Pentru determinarea coeficienților stoichiometrici se pot folosi relațiile matematice deduse anterior. Dacă, de exemplu, s-a stabilit pentru un complex că $q>1$ și $p>1$, pentru a găsi pe q și p se vor folosi relațiile (173) și (180), iar pentru verificare se vor introduce valorile găsite în ecuația (191). Cînd β_{qp} și C au astfel de valori încît se respectă condiția $z \ll C$, problema se simplifică deoarece pot fi utilizate relațiile mai simple (174), (181) și (194) în care x corespunde abscisei punctelor speciale ale curbei $Y=f(x)$.

Valoarea lui z din ecuațiile (173) și (180) se poate înlocui cu valorile $\frac{Y}{y}$, obținute din mărimea măsurată Y, care este legată de z printr-un coeficient de proporționalitate y, a cărui valoare este necunoscută. Eliminînd între cele două egalități pe Y, rezultă o relație în q și p, a cărei rezolvare, împreună cu relația (166), dă valorile coeficienților stoichiometrici.

Utilizarea coordonatelor punctelor de atingere și inflexiune permite o diferențiere mai bună între complecși decît după abscisa maximumului diagramei. Într-adevăr, pentru complecșii BA_2 și BA_3, abscisele maximelor funcției $z'=\varphi(x)$ se deosebesc cu $\frac{1}{12}$, pe cînd abscisele punctelor de atingere și inflexiune cu $\frac{1}{6}$. Totuși, la complecșii cu coeficienți stoichiometrici mai mari, această diferențiere este mai greoaie (de exemplu, la BA_5 și BA_4 diferențele sînt de $\frac{1}{30}$ pentru abscisele maximelor și $\frac{1}{15}$ pentru abscisele punctelor de inflexiune. În aceste cazuri se poate folosi o metodă simplă ce reiese din studiul funcției $\frac{z}{x}$, cînd $z \ll C$ și $q=1$, care are abscisa maximumului exprimată prin $\frac{n-1}{n}$ [v. (177) în care n este identic cu p]. Se observă că acest raport se deosebește cu o unitate de $\frac{n}{n+1}$, relație ce exprimă abscisa maximumului funcției z. Deci, construind pentru complexul BA_p reprezentarea funcției $\frac{z}{x^r}$, se obține o curbă cu maximumul de abscisă egală cu $\frac{(n-r)}{(n+1-r)}$, ce permite o reducere (prin alegerea corespunzătoare a lui r) la cazul simplu BA sau BA_2.

Discuțiile anterioare s-au referit numai la cazul formării unui singur complex în soluție, fără a exista și alte reacții în afara celei de formare a complexului. În realitate, de multe ori în soluție coexistă mai mulți com-

Scanned with OKEN Scanner

plecși sau, paralel cu ecuația (159), au loc și reacții de hidroliză a cationului central B, de cuplare a acestuia cu alți liganzi $\mathcal{A}$, de disociere a ligandului A etc., fenomene ce schimbă forma curbelor $Y=f_x(z)$ și relațiile între abscisa maximumului și coeficienții stoichiometrici. Deseori, deoarece nu s-a ținut cont de aceste lucruri, s-au tras concluzii eronate asupra compoziției complecșilor.

a) *Formarea succesivă a mai multor complecși în soluție.*

Pentru simplitate se presupune că nu mai au loc și alte reacții în afara celor de formare a complecșilor respectivi; de asemenea, deoarece proprietatea Y cea mai des folosită este absorbția optică, referirile vor fi făcute numai la aceasta.

Se consideră cazul prezenței simultane a numai doi complecși care se formează din soluții echimolare de B și A de concentrații inițiale C, după reacțiile:

$$\begin{aligned} B+n_1A &\rightleftharpoons BA_{n_1} \\ BA_{n_1}+n_2A &\rightleftharpoons BA_{n_1+n_2}. \end{aligned} \tag{197}$$

Notînd $[BA_{n_1}]=z_1$ și $[BA_{n_1+n_2}]=z_2$, la echilibru vor fi valabile următoarele relații:

$$\begin{aligned} b&=C(1-x)-z_1-z_2 \\ a&=Cx-n_1z_1-(n_1+n_2)z_2 \end{aligned} \tag{198}$$

și

$$\begin{aligned} z_1&=\beta_1\, b\, a^{n_1} \\ z_2&=\beta_2 z_1 a^{n_2}. \end{aligned} \tag{199}$$

Dacă se consideră că funcția Y este diferența dintre absorbția optică a soluției după amestecare și absorbția optică a soluției în cazul în care nu s-ar fi format complecși, atunci

$$Y=l[e_Bb+e_Aa+e_1z_1+e_2z_2-e_BC(1-x)-e_ACx], \tag{200}$$

în care e_B și e_A sînt coeficienții molari de extincție ai B și A, e_1 și e_2 ai complecșilor BA_{n_1} și $BA_{n_1+n_2}$ iar l drumul optic. Pentru a avea condiția de maxim $\frac{dY}{dx}=0$, trebuie ca:

$$\frac{dY}{dx}=\frac{dz_1}{dx}(e_1-e_B-n_1e_A)+\frac{dz_2}{dx}[e_2-e_B-(n_1+n_2)e_A]=0. \tag{201}$$

Se observă că pentru a avea un maxim al funcției Y nu este suficientă concentrația maximă a unui complex (de exemplu $\frac{dz_1}{dx}=0$). Se poate însă alege o lungime de undă la care:

$$e_2=e_B+(n_1+n_2)e_A \text{ și } e_1\neq e_B+n_1e_A,$$

adică să absoarbă numai complexul BA_{n_1}. Reducîndu-se problema la prezența unui singur complex, se pot determina coeficienții stoichiometrici:

$$n_1 = \frac{x_{max}}{1-x_{max}} + \frac{n_2(n_1+n_2)}{C(1-x_{max})} \tag{202}$$

la $e_2=0$ și, analog, pentru al doilea complex,

$$n_1+n_2 = \frac{x_{max}}{1-x_{max}} - \frac{n_1 n_2 z_1}{C(1-x_{max})} \tag{203}$$

la $e_1=0$.

În primul caz, pentru n_1 se găsește o valoare mai mică decît valoarea teoretică, iar maximumul curbei $Y=f(z)$ este deplasat la dreapta; în cazul al doilea, valoarea găsită pentru n_1+n_2 este mai mare, iar maximumul curbei este deplasat la stînga. S-a considerat că $e_B=e_A=0$, dat fiind faptul că metoda variațiilor continue este aplicabilă numai cînd absoarbe cel mult unul din constituenți; absorbția celui de-al doilea se elimină prin folosirea ca etalon a soluțiilor cu aceiași coeficienți molari de extincție. Pentru situația în care la o anumită lungime de undă absorb ambii complecși, relația dintre abscisa maximumului și coeficienții stoichiometrici are o formă complicată:

$$\frac{x_{max}}{1-x_{max}} = n_1 - \frac{n_2(n_1+n_2)z_2}{C(1-x_{max})} + \frac{2n_2z_2}{z_1+z_2}\left[1+\frac{n_1(z_1+z_2+n_2z_2}{C(1-x_{max})}\right] \tag{204}$$

din care, în cazurile particulare, se obțin ecuațiile (202) și (203). De asemenea, dacă la o anumită lungime de undă $e_1=e_2$, iar complecșii formați sînt suficient de stabili, condiția de maxim

$$\frac{dz_1}{dx} + \frac{dz_2}{dx} = 0$$

poate fi îndeplinită pentru unul din complecși dacă celălalt are o concentrație ce poate fi neglijată (de exemplu $z_1=0$, deci $\frac{dz_1}{dx}=0$). Inversînd problema, dacă valoarea lui x pentru care Y are o valoare maximă depinde de lungimea de undă, aceasta indică formarea mai multor complecși.

Lucrurile se complică, desigur, atunci cînd sînt prezenți i complecși succesivi [36].

Concentrațiile la echilibru sînt:

$$\begin{aligned} b &= C(1-x) - \sum_1^i z_i \\ a &= Cx - \sum_1^i n_i z_i, \end{aligned} \tag{205}$$

unde

$$\sum_1^i n_i = n_1 + (n_1+n_2) + \ldots + (n_1+n_2+\ldots n_i).$$

Similar, considerînd că $e_B = 0$, se obţine:

$$\frac{dY}{dx} = l\left[(e_1 - e_A)\frac{dz_1}{dx} + (e_2 - e_A)\frac{dz_2}{dx} + \ldots (e_i - e_A)\frac{dz_i}{dx}\right] = l\sum_{i=1}^{N}(e_i - e_A)\frac{dz_i}{dx}. \tag{206}$$

Ecuaţia generală a deplasării concentraţiei maxime a complexului $BA_{n_1+n_2+\ldots n_i}$ din punctul stoichiometric datorită prezenţei unui alt complex poate fi scrisă:

$$\frac{x_{max}}{1-x_{max}} = n_i + \frac{1}{C\,(1-x_{max})}\sum_{j=1}^{j=N}(n_i - n_j)\,n_j z_j, \tag{207}$$

în care z_j se referă la $BA_{n_1+n_2+\ldots n_j}$. Din ecuaţia (207) se observă că fiecare complex superior complexului studiat provoacă o descreştere a raportului la care acesta are o concentraţie maximă şi deci o deplasare a curbei la stînga (pentru un complex inferior, invers). Mărimea deplasării depinde de stoichiometria şi concentraţia (deci de constanta de stabilitate) celorlalţi complecşi.

De multe ori, printr-o alegere potrivită a lungimii de undă se poate reduce cazul general al prezenţei de i complecşi la cel al prezenţei unui singur complex, acesta fiind condiţia de maxim ce rezultă din ecuaţia (206). Dacă acest lucru nu se poate face, metoda variaţiilor continue nu este aplicabilă decît dacă se cunosc concentraţiile complecşilor [din ecuaţia (206)], ceea ce este posibil doar în cazul cunoaşterii constantelor de stabilitate. Deci, cînd sînt prezenţi simultan doi sau mai mulţi complecşi succesivi, metoda variaţiilor continue pretinde mai multe date şi mai precise decît poate ea furniza, ceea ce o face neadecvată pentru studiu.

b) *Hidroliza cationului.*

La un pH anumit şi la concentraţii mici de ligand, în soluţiile de cation B (de exemplu, Fe III, Ti IV, Nb V etc.), apar complecşi hidrolitici incolori care blochează parţial ireversibil cationul. În acest caz, curbele funcţiei $Y = f(x)$ apar deformate, maximumul deplasîndu-se către valori mai mari ale lui x. De asemenea, deoarece formarea şi disocierea complecşilor hidrolitici (mononucleari sau polinucleari) are loc în timp, valoarea proprietăţii Y (absorbţia luminii) variază în timp, cauzînd interpretări eronate. Se poate arăta teoretic că, în cazul formării unui complex hidrolitic polinuclear $B_j(OH)_i$ neabsorbant, maximumul curbei $Y = f(x)$ pentru complexul BA_n se deplasează către o concentraţie mai mare a ligandului, astfel că $n_{exp} > n_{teoretic}$. Se consideră echilibrele:

$$\begin{aligned} B + nA &\rightleftharpoons BA_n \\ 2\,B + i\,H_2O &\rightleftharpoons B_2(OH)_i + i\,H^+, \end{aligned} \tag{208}$$

pentru care concentraţiile

$$b = C\,(1-x) - 2[B_2(OH)_i] - z \tag{209}$$

şi

$$a = Cx - nz,$$

unde $[BA_n]=z$. Procedînd în mod analog ca în cazul general, adică făcînd $\frac{dz}{dx}=0$ pentru a avea $\frac{dY}{dx}=0$, pentru n se obține relația:

$$n=\frac{x_{max}}{1-x_{max}}-\frac{2n[B_2(OH)_t]}{C(1-x)}, \qquad (210)$$

care arată că numai în cazul cînd $[B_2(OH)_t] \ll C$ maximumul curbei obținute practic se apropie de cel teoretic.

De multe ori, pentru a evita hidroliza cationului, se adaugă o cantitate constantă dintr-un acid mineral tare la fiecare din probele seriei de amestecuri de soluții echimolare. Acest lucru îmbunătățește rareori situația, deoarece, după cum a arătat E. A s m u s [37], în cazul unui ligand A care este o bază slabă sau un acid slab (protonat sau neutru), ionii de hidrogen influențează disocierea componentei A și, în ultimă instanță, formarea complexului BA_n. Ionii de hidrogen sînt consumați diferit, ceea ce aduce o variație a pH-ului de-a lungul curbei care nu mai indică un maxim real decît dacă se adaugă o cantitate suficientă de acid. Adaosul de acid are însă ca efect scăderea maximumului sau chiar o deplasare în sens invers celei dorite, în cazul unui adaos prea mare. Mărimea deplasării maximumului depinde de constanta de disociere a ligandului A (acid sau bază slabă), de molaritatea (C) a soluțiilor reactante și de concentrația de acid mineral adăugat. Deplasările curbei $Y=f_x(z)$ se datoresc variației pH-ului pentru diferitele amestecuri, din cauza consumării diferite a ionilor de hidrogen proveniți din acidul tare adăugat [38]. Adaosul de soluții tampon pentru a asigura constanta pH-ului estompează coloratia și deci micșorează înălțimea maximumului (v. fig. 2.21). Mai mult, componentele soluției tampon pot funcționa ele însele ca formatori de complecși, consumînd parțial cationul B.

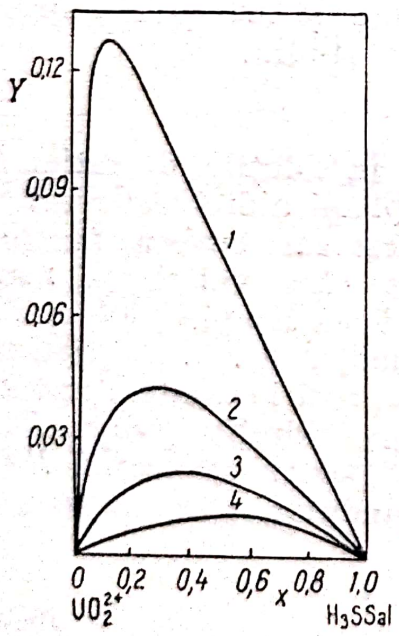


Fig. 2.21. Variația curbei $Y=\varphi_x(z)$ pentru sistemul UO_2^{2+} — acid sulfosalicilic, la diferite adaosuri de HNO_3:
1 — 0,0 *m*; *2* — 0,0125 *m*; *3* — 0,025 *m*; *4* — 0,5 *m*]37].

c) *Concurența a doi liganzi pentru cationul B.*

În afară de ligandul A, cu cationul B poate reacționa și un alt ligand $\mathcal{A}$ (provenit de exemplu, din soluția tampon), după reacțiile:

$$B+n_1A \rightleftarrows BA_{n_1}$$
$$B+n_2\mathcal{A} \rightleftarrows B\mathcal{A}_{n_2}. \qquad (211)$$

Concentrațiile la echilibru sînt:

$$b=C(1-x)-z-z'$$
$$a=Cx-n_1z, \qquad (212)$$

astfel că,

$$z=\beta b a^{n_1}$$
$$z'=\beta' b(\mathcal{A}-n_2 z')^{n_2}, \tag{213}$$

unde $[BA_{n_1}]=z$ și $[B\mathcal{A}_{n_2}]=z'$.

Se consideră că $\mathcal{A}$ are o concentrație constantă, iar constituenții inițiali nu participă la proprietatea Y. Relația complicată pentru n[39] se simplifică numai cînd complexul are o formă simplă $B\mathcal{A}$ și nu absoarbe la lungimea de undă respectivă. Atunci,

$$n_1=\frac{x_{max}}{1-x_{max}}+\frac{n_1 b\mathcal{A}}{C(1-x_{max})(b+\beta^{-1})^2}, \tag{214}$$

relație ce se rezolvă mai simplu dacă $b\gg\beta^{-1}$. Maximumul funcției Y se deplasează la stînga, astfel că $n_{exp}<n_{teoretic}$. O simplificare este posibilă în cazul existenței unor puncte cu aceeași valoare a proprietății Y (isosbestice), adică atunci cînd la o anumită lungime de undă $y_1=y_2$. În acest caz, neglijarea concentrației unei componente se face pe baza valorilor constantelor de stabilitate.

d) *Concurența a doi cationi pentru un ligand A.*

Ligandul A poate reacționa și cu un alt cation $\mathcal{B}$, după echilibrele:

$$\mathcal{B}+n_2 A \rightleftharpoons \mathcal{B}A_{n_2}$$
$$B+n_1 A \rightleftharpoons BA_{n_1} \tag{215}$$

pentru care sînt valabile relațiile,

$$b=C(1-x)-z$$
$$a=Cx-n_1 z-n_2 z' \tag{216}$$

unde

$$[BA_{n_1}]=z \quad \text{și} \quad [\mathcal{B}A_{n_2}]=z'$$

Prin combinare cu

$$z=\beta b a^{n_1}$$
$$z'=\beta'(\mathcal{B}-z')a^{n_2}, \tag{217}$$

în care $\mathcal{B}$ este concentrația cationului perturbator (constantă în întreaga serie de amestecuri), se obține o relație complicată pentru n_1 ce se simplifică numai dacă $\mathcal{B}A_{n_2}$ nu absoarbe la lungimea de undă aleasă:

$$n=\frac{x_{max}}{1-x_{max}}+\frac{n_2\mathcal{B}\left[(n_2-1)\frac{1}{\beta'}-a^{n_2}\right]a^{n_2}}{C(1-x_{max})\left(\frac{1}{\beta'}+a^{n_2}\right)^2}. \tag{218}$$

Scanned with OKEN Scanner

Din ecuația (218) se observă că dacă $\frac{1}{\beta'}(n_2-1)<a^{n_1}$, maximumul lui BA_{n_1} se deplasează la dreapta; în cazul cînd $\frac{1}{\beta'}(n_2-1)>a^{n_1}$, la stînga, iar cînd sînt egale valoarea găsită pentru n corespunde cu cea teoretică. Rezolvarea este mai simplă în cazul existenței unor puncte isosbestice ($y_1=y_2$) sau dacă se formează un complex simplu BA ce nu absoarbe lumina la lungimea de undă aleasă.

e) *Formarea unui complex ternar cu un ligand perturbator.*

Dacă au loc reacțiile:

$$B+n_1A \rightleftharpoons BA_{n_1}$$
$$BA_{n_1}+n_2\mathcal{A} \rightleftharpoons BA_{n_1-n_2}\mathcal{A}_{n_2}+n_2A, \qquad (219)$$

maximumul curbei $Y=f(x)$ este influențat, deplasarea depinzînd de raportul coeficienților molari de extincție ai complecșilor formați și de constantele lor de stabilitate.

Din cele arătate în 2.2.1.1. rezultă că metoda variațiilor continue poate fi uzilizată pentru determinarea compoziției complecșilor numai în cazuri simple, furnizînd mai mult indicații calitative.

2.2.1.2. **Determinarea constantelor de stabilitate prin metoda variațiilor continue.** Determinarea precisă a constantelor de stabilitate este posibilă numai atunci cînd se formează un singur complex și nu au loc alte reacții secundare, de tipul celor discutate. În acest scop, se studiază variația proprietății Y cu compoziția în amestecuri de soluții neechimolare sau, dacă este posibil, se interpretează rezultatele obținute din studiul soluțiilor echimolare.

Expresia legii acțiunii maselor

$$z=\beta_{qp}b^qa^p \qquad (220)$$

arată că β_{qp} depinde de concentrația complexului B_qA_p la echilibru și de concentrațiile la echilibru ale speciilor B și A. Particularizînd expresia (160) pentru $l=1$, $y_A=0$ și considerînd formarea unui singur complex, se obține:

$$Y=y_{qp}z. \qquad (221)$$

Această relație indică posibilitatea de a rezolva problema, prin măsurarea lui Y în puncte cu același factor intensiv y_{qp} sau în puncte speciale, utilizînd diferite artificii care să permită obținerea lui y_{qp} și în consecință a lui z.

a) *Determinarea lui β_{qp} din studiul curbelor $Y=f(x)$ pentru amestecuri de soluții neechimolare.*

Metoda lui Job [33] folosește valoarea lui x_{max} și are avantajul că excesul de ligand întrebuințat împiedică reacțiile secundare de hidroliză sau concurență. Dacă soluțiile de B au concentrația inițială C, iar cele de A $C'=\rho C$, expresiile concentrațiilor de B și A la echilibru sînt:

Scanned with OKEN Scanner

$$b=C(1-x)-qz$$
$$a=C'x-pz=\rho Cx-pz. \qquad (222)$$

Condiția de maxim a curbei $Y\left(\frac{dY}{dx}=0 \text{ și deci } \frac{dz}{dx}=0\right)$, aduce încă o ecuație*:

$$\rho pb-qa=0, \qquad (223)$$

care combinată cu ecuațiile (220) și (222) dă expresia lui β_{qp} ca fiind:

$$\beta_{qp}=\frac{q^{p-1}p^{q-1}(\rho-1)^{q+p-1}[p-(q+p)x_{max}]}{C^{q+p-1}\rho^{p-1}[(p+q\rho)x_{max}-p]^{q+p}}. \qquad (224)$$

Ecuația (224) nu se poate rezolva atunci cînd $\rho=1$, adică în cazul soluțiilor echimolare. Deficiența metodei constă în aceea că utilizează valoarea maximă a lui x (v. fig. 2.22) care uneori nu se poate localiza precis (mai ales la complecșii puțin stabili). De asemenea, exponentul mare $(q+p)$ al lui x face ca în cazurile cînd se studiază complecși superiori, erorile să crească foarte mult.

O îmbunătățire a metodei a fost făcută de P. Sakellaridis [40], care consideră două puncte pe curba $Y=f_x(z)$ la care concentrația z a complexului (și deci factorul y_{qp}) este aceeași (v. fig. 2.22).

Conform ecuației (220), în care s-au înlocuit valorile din ecuațiile (168), în punctul x_1 se poate scrie că:

$$z=[C(1-x_1)-qz]^q[\rho Cx_1-pz]^p\beta_{qp}. \qquad (225)$$

Analog, pentru x_2:

$$z=[C(1-x_2)-qz]^q[\rho Cx_2-pz]^p\beta_{qp}. \qquad (226)$$

Egalînd cele două expresii (225) și (226), se obține z, care combinat cu ecuația (220) în care s-au înlocuit valorile din (168), duce la valoarea constantei β_{qp}.

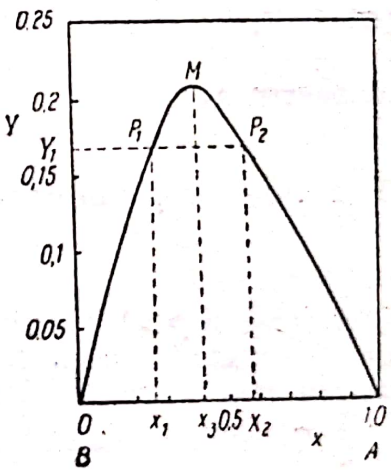


Fig. 2.22. Aegerea punctelor P_1 și P_2 pentru calculul constantei de stabilitate a unui complex de tip BA prin metoda lui P. Sakelaridis [40]. Soluții neechimolare.

* Prin derivarea ecuațiilor (220) și (222) în raport cu x rezultă:

$$qb^{q-1}b'a^p+pa^{p-1}b^qa'=\beta_{qp}^{-1}z'$$
$$b'=-C+z'$$
$$a'=\rho C+z'.$$

Făcînd $\frac{dz}{dx}=0$ și înlocuind în prima ecuație pe ultimele două, se obține ecuația (223).

Dacă $q=p$, expresia lui z are forma:

$$z=\frac{\rho C}{p(\rho-1)}[1-(x_1+x_2)]. \tag{227}$$

După cum se observă în ecuația (227), acest procedeu nu se poate aplica în cazul soluțiilor echimolare cînd $q=p$, deoarece este necesar ca $\rho\neq 1$. În cazul cînd $q\neq p$, se pot utiliza amestecuri de soluții echimolare.

Metoda are avantajul că nu folosește valoarea maximă a lui x, făcînd posibil studiul complecșilor disociați care dau o curbă $Y=f(x)$ aplatisată, cu rezultate mult mai bune decît cele obținute prin metoda anterioară. Defectul metodei este amplificarea erorilor experimentale la exponentul lui x, care este mare la complecșii superiori.

b) *Calculul valorii β_{qp} din puncte cu același Y situate pe curbe ale soluțiilor echimolare de concentrații C diferite.*

Reprezentarea grafică a funcției $Y=f(x)$ pentru o serie de amestecuri a unor soluții echimolare de concentrații C_1, C_2 etc. în cazul unui complex simplu de tip BA ($q=p=1$) are forma curbelor din figura 2.23. Pentru puncte cu același y_{qp} se poate scrie:

pentru x_1

$$z=[C_1(1-x_1)-z][C_1x_1-z]\beta$$

și pentru x_2

$$z=[C_2(1-x_2)-z][C_2x_2-z]\beta \tag{228}$$

Eliminînd pe β din ecuațiile (228) și (229) rezultă:

$$z=\frac{C_2^2x_2(1-x_2)-C_1^2x_1(1-x_1)}{C_2-C_1} \tag{229}$$

Cînd $q>1$ și $p>1$ calculul se complică și metoda nu este avantajoasă față de alte metode de calcul a constantei de stabilitate deoarece necesită un volum mai mare de date experimentale.

c) *Calculul constantei de stabilitate β_{qp} după P. Hagenmuller [41].*

Metoda implică studiul soluțiilor echimolare și este avantajoasă pentru complecșii simpli BA. Se consideră punctul de maxim al curbei $Y=f(x)$ și un punct suficient de apropiat (v. fig. 2.24), în așa fel ca să se poată neglija variația coeficienților de activitate datorită modificării tăriei ionice. Pentru punctul de abscisă x_{max} sînt valabile relațiile:

$$z_1=[C(1-x_{max})-qz_1]^q[Cx_{max}-pz_1]^p\beta_{qp} \tag{230}$$

$$\frac{b_1-qz_1}{a_1-pz_1}=\frac{q}{p}. \tag{231}$$

Pentru punctul de abscisă x, în mod analog:

$$z=[C(1-x)-qz]^q[Cx-pz]^p\beta_{qp} \tag{232}$$

$$\frac{b-qz}{a-pz}=\frac{x}{1-x}. \tag{233}$$

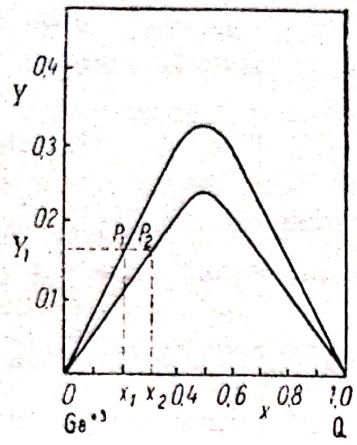


Fig. 2.23. Curbele J o b (soluții echimolare) în sistemul Ga III — quercitină și calculul constantei de stabilitate din abscisele punctelor P_1 și P_2, cu aceeași valoare a lui Y [53].

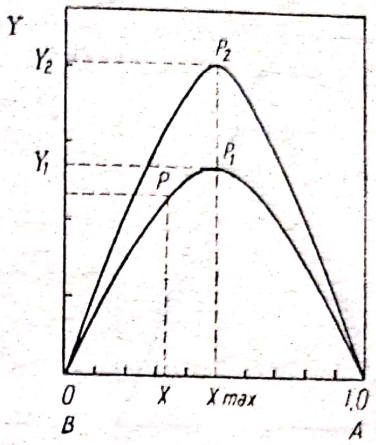


Fig. 2.24. Alegerea punctelor P și P_1 pe curbele J o b (soluții echimolare) pentru calculul constantei de stabilitate după H a g e n m ü l l e r [41].

Totodată,

$$\frac{z}{b^q a^p} = \beta_{qp} = \frac{z_1}{b_1^q a_1^p} \tag{234}$$

și, de asemenea, pentru concentrația C se poate scrie:

$$b+a+(q+p)z = b_1+a_1+(q+p)z_1, \tag{235}$$

unde b_1, a_1 și z_1 se referă la concentrațiile de echilibru pentru maximumul curbei. Corelația dintre z și z_1 poate fi cunoscută măsurînd valorile Y și Y_1 pentru maxim și punctul apropiat ales. Deci:

$$\frac{z}{z_1} = \frac{Y}{Y_1}. \tag{236}$$

Din ecuațiile (231), (233), (234), (235) și (236) se elimină necunoscutele a, b, a_1 și b_1, obținîndu-se o expresie complicată pentru β_{qp}, care însă nu conține puteri superioare ale lui x. Pentru q sau p mai mari decît 1, este mai potrivită folosirea unei metode grafice în care se reprezintă relația (230) ca funcție de z_1 (în forma $\beta_{qp}=f(z)$) sau relația (232) (în forma $\beta_{qp}=f(z_1)$). Valoarea corectă pentru β_{qp} este apoi găsită cu ajutorul relației (236).

Un alt procedeu este acela de a construi reprezentările funcției Y pentru două serii de amestecuri de concentrații C_1 și C_2 ale soluțiilor echimolare (v. fig. 2.24). Pentru punctele de abscisă x_{max} se pot scrie ecuații analoge ecuațiilor (230)—(236), din care constanta de stabilitate a complexului poate fi calculată într-un mod asemănător celui expus.

Cu toate că exponentul lui x este mic (și deci eroarea nu este amplificată), metoda are dezavantajul utilizării punctului de maxim, greu de localizat în cazul complecșilor puțin stabili, pentru care curbele $Y \leftarrow f_x(z)$ sînt aplatisate.

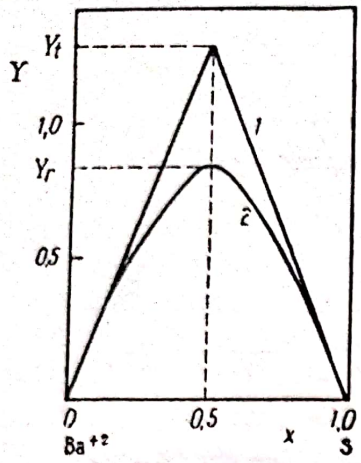


Fig. 2.25. Curbele Job (soluții echimolare) pentru sistemul Ba—sulfonazo III [47] în care se formează un complex BA:
1 — curba ideală pentru complexul nedisociat; *2* — curba reală.

d) *Calculul valorii* β_{qp} *la* x_{max} *din diferența între curba reacției totale și curba reală.*

Pentru o reacție totală, reprezentarea funcției $Y=f(x)$ obținută la studiul amestecurilor de soluții echimolare, are forma unor drepte ce se intersectează în punctul de abscisă x_{max} (v. fig. 2.25).

Dreapta din stînga are ecuația $z=\frac{C}{p}x$ și panta $\frac{C}{p}$, iar cea din dreapta ecuația $z=\frac{C}{q}(1-x)$ și panta $-\frac{C}{q}$, ambele confundîndu-se cu tangentele duse la curba reală în punctele inițiale.

Diferența dintre valoarea Y_t pentru curba teoretică și Y_r pentru curba reală (în punctul maxim) este proporțională cu gradul de disociere al complexului și deci cu constanta de stabilitate. În cazul complexului de tip BA_n, pentru $y_A=0$,

$$\beta_n=\frac{Y_t y_n^n}{(Y_t-Y_r)^{n+1}n^n}. \qquad (237)$$

G. Schwarzenbach [42] a arătat că metoda este exactă numai în cazul unui complex de tip BA. Pentru complecșii la care q și p diferă de unitate (conform considerațiilor făcute anterior asupra formei curbelor respective), rezultatele sînt inexacte.

e) *Calculul constantei de stabilitate cu ajutorul factorului* y_{qp} *determinat anterior.*

Pentru un complex BA_n, constanta de stabilitate poate fi scrisă:

$$\beta_n=\frac{\frac{Y}{y_n}}{\left[C(1-x)-\frac{Y}{y_n}\right]\left[Cx-\frac{Y}{y_n}\right]^n} \qquad (238)$$

dacă se folosește un amestec de soluții echimolare de concentrație C din componentele B și A. Pentru două puncte oarecare de abscise x_1 și x_2, constanta β_n este aceeași astfel că din egalarea expresiilor particularizate ale ecuației (238) rezultă y_n care în cazul simplu cînd $n=1$ este:

$$y_n=\frac{1}{C}\sqrt{\frac{Y_1Y_2^2-Y_2Y_1^2}{Y_2(x_1-x_1^2)+Y_2(x_2^2-x_2)}}. \qquad (239)$$

Valoarea lui y_n, introdusă în ecuația (238) dă valoarea lui β_n pentru cazul respectiv.

Se poate preceda și în alt mod, alegînd în locul a două puncte oarecare, punctul de abscisă maximă și cel final, unde $x=1$. Făcînd derivata funcției

Y în formă implicită (ecuația 238) și punînd apoi condiția ca în punctul $x=1$ $[BA_n]=0$, se obține pentru $n=1$, $\frac{dY}{dx}=-Cy$, de unde rezultă valoarea lui y care poate fi înlocuită în ecuația (238). Un rezultat similar se obține și în cazul utilizării unor soluții neechimolare, pentru care se poate scrie expresia:

$$\beta_n=\frac{z}{[(1-x)C-z]\,[\rho xC-nz]^n}. \qquad (240)$$

Derivînd, $\frac{dz}{dx}=\frac{dY}{dx}\frac{1}{y_n}$ și egalînd cu zero, se obține o expresie din care, pentru $x=1$ și $z=0$, $\frac{dY}{dx}=Cy_n$ în cazul unui complex puțin stabil. Valoarea y_n înlocuită în expresia corespunzătoare ecuației (240) pentru $n\models 1$, duce la β_n.

Tot o valoare găsită anterior pentru y_n utilizează și metoda lui L. P. Adamovici [43]. Se folosesc puncte cu același y_n, dar de abscise diferite, cărora le corespunde funcția $Y_1=Y-y_A\cdot a$ în cazul în care nu se neglijează y_A. Ecuația (238) devine:

$$\beta_n=\frac{\dfrac{Y}{y_n-y_A}}{\left[B-\dfrac{Y}{y_n-y_A}\right]\left[A-\dfrac{Y}{y_n-y_A}\right]^n}. \qquad (241)$$

Egalînd expresiile (241) scrise pentru fiecare punct și logaritmînd, se obține:

$$\lg\frac{\left(A_1-\dfrac{Y}{y_n-y_A}\right)}{\left(A_2-\dfrac{Y}{y_n-y_A}\right)}=\frac{\lg\left(B_2-\dfrac{Y}{y_n-y_A}\right)-\lg\left(B_1-\dfrac{Y}{y_n-y_A}\right)}{n}. \qquad (242)$$

Coeficientul y_n trebuie determinat, sau se încearcă valori numerice mici n, pentru care ecuația (242) este valabilă și se alege valoarea corectă care se introduce în expresia $[BA_n]=\frac{Y}{ny_n-ny_A}$. De remarcat că pentru $n=1$, ecuația (242) nu se poate utiliza în cazul soluțiilor echimolare.

2.2.1.3. **Studiul complecșilor în mediu neapos.** În mediul neapos, datorită diferenței proprietăților solventului față de apă (constantă dielectrică, aciditate) se modifică și constanta de stabilitate, devenind o mărime aparentă a sistemului. De exemplu, în solvenții nepolari, cu o constantă dielectrică mai mică decît a apei, disocierea complexului se micșorează, astfel că maximumul curbelor Job se ascute ca în cazul complecșilor foarte stabili.

Metoda variațiilor continue permite stabilirea compoziției complexului și a cifrei de solvatare, în cazul unui amestec omogen solvent-apă, printr-un procedeu similar cu cel folosit pentru soluții apoase.

Scanned with OKEN Scanner

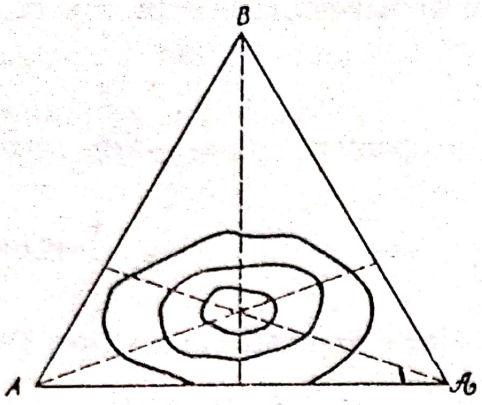


Fig. 2.26. Diagrama *proprietate Y—compoziție* pentru un compus ternar de tip $BA_2\,\mathcal{A}_2$ (soluții echimolare).

Dacă sistemul solvent-apă este neomogen (solventul este nemiscibil cu apa), problema este diferită. Astfel, dacă se amestecă soluțiile apoase ale constituenților, iar complexul format trece în fază neapoasă, prin măsurarea proprietății Y a speciei în faza neapoasă se poate stabili raportul volumelor soluțiilor inițiale în mod direct. Pentru stabilirea cifrei de solvatare (numărul de molecule de solvent legate de complex), se amestecă volume constante de soluție apoasă cu concentrație crescătoare de cation, împreună cu necesarul de ligand în soluție cu volum constant al fazei neapoase:

$$B\,(fază\ apoasă) + A\,(fază\ organică) = const.$$

2.2.1.4. **Studiul complecșilor ternari.** Pentru stabilirea constituției complecșilor ternari se utilizează soluții echimolare care se amestecă astfel încît volumul total să fie constant [44]. Sistemul se poate reprezenta sub forma unui triunghi echilateral (v. fig. 2.26), care în fiecare colț are un conținut de 100% dintr-un component. Măsurînd proprietatea Y pentru amestecuri cu diferite raporturi ale constituenților și unind punctele cu aceeași valoare a proprietății măsurate, se obțin niște curbe concentrice ce permit stabilirea proporției constituenților. Metoda cere un mare număr de date experimentale și devine foarte greoaie cînd absoarbe lumina și unul din componenții inițiali.

Se poate proceda mai simplu, amestecînd componentele B, A și B, $\mathcal{A}$ în prezența unei concentrații constante al celui de-al treilea component în exces [51]. Astfel, rezolvarea se desfășoară propriu-zis pe baza unui sistem de doi componenți, astfel că maximumul funcției Y va indica stoichiometria complexului.

2.2.1.5. **Utilizarea metodei variațiilor continue.** Deși a fost folosită des în studiul compoziției și stabilității complecșilor, această metodă are un domeniu destul de restrîns de aplicabilitate în afara căruia rezultatele trebuie analizate cu multă precauție. În studiul critic făcut de F. W o l d b y e [46] se arată că pentru obținerea unor rezultate cantitative sînt necesare anumite condiții. Astfel, prin premisa făcută de Job [33] privind faptul că fiecare component B sau A trebuie să aibă o formulă bine definită, trebuie să se înțeleagă faptul că aceste componente nu trebuie să participe și la alte echilibre decît cel de formare al complexului respectiv. Într-adevăr, s-a arătat că în cazul echilibrelor de hidroliză sau de disociere a ligandului, forma funcției Y este diferită de cea reală, ducînd la rezultate false. În acest caz, metoda este aplicabilă numai dacă se menține un pH constant de o anumită valoare, cu ajutorul soluțiilor tampon.

Scanned with OKEN Scanner

O altă condiție este aceea că trebuie să fie valabilă legea acțiunii maselor referitoare la concentrații în locul activităților. Pentru aceasta, este necesar să se lucreze la tărie ionică constantă, într-un mediu salin de concentrație relativ ridicată față de concentrațiile componentelor formatoare de complecși. Lucrul în astfel de condiții exclude măsurarea unor proprietăți fizice, ca scăderea punctului de congelare [45] și conductibilitatea, dar nu împiedică măsurările de absorbție a luminii.

O importanță deosebită o are condiția prin care se cere ca în sistemul dat să nu se formeze decît un singur complex. Acest lucru este sigur îndeplinit numai cînd complexul este de tip BA, caz în care constanta de stabilitate poate fi determinată exact. În cele mai multe cazuri însă, formarea de complecși are loc în trepte, fiind astfel prezenți în sistem mai mulți complecși simultan; pentru aceste cazuri, metoda variațiilor continue duce la rezultate semicantitative. Desigur, dacă există diferențe mari între constantele de stabilitate ale complecșilor coexistenți, se pot alege domenii de concentrații în care să existe practic un singur complex, pentru care se poate determina o valoare aproximativă a constantei de stabilitate.

Pentru un complex de tip B_qA_p, metoda variațiilor continue poate fi utilizată uneori pentru determinarea compoziției, însă valorile obținute pentru constanta de stabilitate trebuie luate numai ca indicații orientative la folosirea altor metode.

2.2.2. METODA DE ANALIZĂ GRAFICĂ LOGARITMICĂ

Cîteva metode simple de determinare a compoziției și constantei de stabilitate a complecșilor în soluție se bazează pe deplasarea echilibrelor sub influența excesului dintr-un constituent. Pentru obținerea unor rezultate precise, este necesar ca legea acțiunii maselor să poată fi aplicată pentru concentrații și, de asemenea, să nu se formeze decît un singur complex. Apar unele restricții privind și proprietatea Y, în sensul că aceasta nu mai poate fi o proprietate generală a soluției, ci trebuie să indice direct speciile chimice.

Dacă se consideră reacția (159) de formare a complexului și se aplică legea acțiunii maselor, rezultă ecuația (220). Prin logaritmare, se obține:

$$\lg z = q \lg b + p \lg a + \lg \beta_{qp}, \qquad (243)$$

care exprimă dependența liniară a concentrației complexului de componentele inițiale. Menținînd concentrația uneia constantă și variind pe a celeilalte, este evident că ecuația (243) va avea forma unei drepte. Metoda este aplicabilă atunci cînd factorii intensivi ai speciilor B și A sînt nuli și doar $y_{qp} \neq 0$, deci Y este o funcție numai de concentrația complexului.

Reprezentînd grafic lg Y către lg a în condiții de concentrație constantă a componentei B și concentrație variabilă a lui A, se obține o dreaptă cu panta p (v. fig. 2.27). Procedînd invers, adică menținînd **A** constant și variind concentrația **B**, se obține o dreaptă cu panta q. Dacă se lucrează la diluții mari, iar complexul este puternic disociat, se obține o importantă

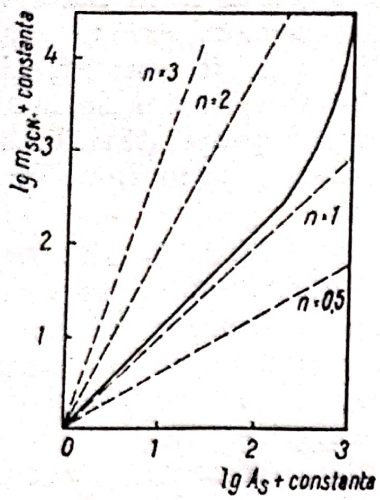


Fig. 2.27. Sistemul Fe III— — SCN^-. Concentrație constantă $m_{Fe}3+$ și variabilă m_{SCN^-} ($\lg m_{SCN^-}=f(\lg \xi)$)[48].

simplificare prin aproximările $b \simeq \mathbf{B}$ și $a \simeq \mathbf{A}$, astfel că se pot folosi ca variabile concentrațiile totale.

Această metodă, numită „metoda logaritmică limită" [48], permite și determinarea constantei de stabilitate, care se obține în formă logaritmică ca segment de dreaptă pe ordonată.

Dacă în sistem se găsesc mai mulți complecși succesivi, se obțin indicații asupra celui superior (deoarece acesta se formează în exces de ligand), valoarea obținută pentru pantă fiind totuși mai mică decît cea teoretică. În cazul unui complex cu constantă de stabilitate mare, se obțin rezultate eronate, deoarece indiferent de valorile lui p și q, se obține o pantă egală cu 1, adică $p=q=1$. Aceasta arată că este necesar ca înainte de aplicarea metodei să se cunoască măcar aproximativ stabilitatea complexului. Metoda este limitată de necesitatea utilizării unor soluții foarte diluate și de imposibilitatea obținerii unor informații exacte asupra sistemelor ce conțin complecși succesivi. În schimb, se poate folosi la echilibre de tipul

$$B+n\,AH \rightleftharpoons BA_n+nH^+,$$

în care se pun în libertate protoni [49]. Reprezentarea lg Y—pH este o dreaptă cu panta n.

2.2.3. METODA LUI S. M. EDMONDS ȘI N. BIRNBAUM [50]

Autorii consideră formarea unui complex mononuclear după reacția:

$$B+nA \rightleftharpoons BA_n.$$

Notînd $[BA_n]=z$, constanta de stabilitate β_n este:

$$\beta_n = \frac{z}{(\mathbf{B}-z)\,(\mathbf{A}-nz)^n}. \tag{244}$$

Pentru $\mathbf{A} \gg \mathbf{B}$, ecuația (244) se transformă în:

$$\beta_n = \frac{z}{(\mathbf{B}-z)\,\mathbf{A}^n}. \tag{245}$$

Dacă se menține $\mathbf{B}$ constant și se variază $\mathbf{A}$, atunci rezultă două valori $\mathbf{A}_1$ și $\mathbf{A}_2$, cărora le corespund cantitățile z_1 și z_2. Egalînd expresiile pentru cele două puncte:

$$\frac{z_1}{(\mathbf{B}-z_1)\mathbf{A}_1^n} = \frac{z_2}{(\mathbf{B}-z_2)\mathbf{A}_2^n} \tag{246}$$

se scoate **B**, care introdus în (245) dă

$$\beta_n = \frac{z_2 A_2^n - z_1 A_1^n}{A_1^n A_2^n (z_1 - z_2)}. \tag{247}$$

În cazul cînd proprietatea Y se referă numai la complex ($y_n \neq 0$), valorile măsurate în cele două puncte corespund concentrațiilor z_1 și z_2, care vor putea fi astfel înlocuite din (247). Deci, cînd se cunoaște n, se poate determina constanta de stabilitate a complexului, menținînd concentrația componentei B constantă și măsurînd valoarea mărimii Y pentru două concentrații în exces de component A. Dacă n nu este cunoscut, el poate fi aflat ușor, logaritmînd ecuația (245), cînd se obține:

$$\lg \frac{z}{B - z} = \lg \beta_n + n \lg A, \tag{248}$$

care este ecuația unei drepte cu panta n și cu intersecția egală cu logaritmul constantei (v. fig. 2.27).

2.3. COMPLECȘI POLINUCLEARI

Speciile B și A pot interacționa după echilibrul

$$qB + pA \rightleftharpoons BqA_p$$

pentru a forma una sau mai multe specii polinucleare de tipul B_qA_p în care $q > 1$, $p \geq 0$. Deoarece rezolvările funcțiilor descrise în 2.1.2 depind de valorile lui p și q, precum și de prezența unui alt ligand A, cu care se pot forma complecși polinucleari micști, fiecare caz se va trata separat.

2.3.1. COMPLECȘI POLINUCLEARIDE TIP B_q

Anumiți compuși polinucleari apar în urma unui echilibru de tipul:

$$qB \rightleftharpoons B_q \tag{249}$$

prin asocierea mai multor grupări centrale B între ele. De obicei B este un radical liber sau o moleculă organică neîncărcată, capabilă să aibă legături intermoleculare de hidrogen.

2.3.1.1. **Obținerea datelor experimentale.** a) *Determinarea concentrației de monomer liber.* Metodele cele mai folosite sînt extracția cu solvenți și spectrofotometria în infraroșu. Valorile lui b pentru o serie de alcooli [54], fenoli și acizi carboxilici [55] în solvenți organici au fost calculate din intensitățile benzii de absorbție a legăturii O—H. Studii similare au fost făcute utilizînd intensitatea benzii de absorbție a legăturii N—H [56].

Scanned with OKEN Scanner

Metoda extracției cu solvenți a fost aplicată la o serie de acizi carboxilici [57]. Concentrația b_o a monomerului liber în faza organică este dată de:

$$b_o = R b_w, \tag{250}$$

în care R este coeficientul de repartiție. Concentrația monomerului liber în faza apoasă (b_w) poate fi calculată din concentrația totală a lui B, considerînd că se cunoaște constanta de disociere a lui B în apă și măsurînd concentrația ionilor de hidrogen. Dacă s-a determinat valoarea lui R, valoarea lui b_o poate fi calculată din b_w cu ecuația (250).

b) *Determinarea greutății moleculare.* Numărul mediu al greutății moleculare $\overline{M}_n$ și deci suma concentrației tuturor speciilor poate fi obținut măsurînd una din proprietățile coligative ale soluției, ca: punctul de congelare, punctul de fierbere, presiunea de vapori etc. Astfel, prin crioscopie au fost studiate echilibrele unor acizi carboxilici [58] și fenoli [59] în solvenți organici; prin ebulioscopie s-a cercetat polimerizarea acetamidei [60], alcoolilor [61], fenolilor [62] și acizilor carboxilici [56], [63]. Din date privind coborîrea punctului de fierbere al solventului s-au calculat constantele de asociere pentru alcooli [54], acizi carboxilici [64] etc. Valoarea ponderii medii a greutății moleculare $\overline{M}_w$ a fost puțin utilizată în studiul echilibrelor în soluție. Ea poate fi măsurată fie din turbiditatea soluției, corelată cu indicele de refracție [65], fie din viteza de sedimentare [66].

c) *Determinarea proprietăților cu factori intensivi.* Au fost utilizate mai ales proprietățile referitoare la monomer, deoarece măsurările proprietăților referitoare la alte specii sînt greu de interpretat. Totuși, în cazul acizilor carboxilici [67] și amidelor [68] s-a studiat polarizarea moleculară, iar pentru electroliții coloidali s-au făcut măsurări de conductibilități. Polimerizarea compușilor cu grupări hidroxilice a putut fi studiată prin metoda rezonanței magnetice protonice [64]; în alte cazuri, s-a studiat absorbția optică în ultraviolet [69], infraroșu sau Raman [70].

2.3.1.2. **Tratarea matematică a datelor experimentale.** a) *Date b, B.* Pentru un sistem în care $p=0$, concentrația totală **B** este:

$$\mathbf{B} = \sum_0^Q q[B_q] = \sum_0^Q q\, \beta_{qo} b^q, \tag{251}$$

deci **B** este polinomul de concentrația monomerului liber. Constantele de stabilitate se pot calcula din valorile lui b prin metodele descrise în 2.1.2. Astfel, din:

$$F_2 = \frac{\mathbf{B}-b}{b^2} = 2\,\beta_{20} + 3\,\beta_{30} b + \sum_4^Q q\,\beta_{qo} b^{q-2} \tag{252}$$

se poate obține valoarea $2\,\beta_{20}$ ca intersecție și $3\,\beta_{30}$ ca pantă a dreptei F_2 către b. În general, valorile $t\,\beta_{to}$ și $(t+1)\,\beta_{t+1,o}$ pot fi obținute ca intersecție și respectiv pantă a dreptei:

$$F_t = \mathbf{B} b^{-t} - \sum_1^{t-1} q\,\beta_{qo} b^{q-t} = t\,\beta_{to} + (t+1)\,\beta_{t+1,o} b + \sum_{t+2}^Q q\,\beta_{qo} b^{q-t} \tag{253}$$

către b. Constantele de stabilitate pentru sistemul în care $Q \leqslant 4$ pot fi ușor găsite comparînd curbele experimentale cu cele normalizate. Astfel, dacă $Q=4$, ecuația (252) poate fi scrisă:

$$F_2 = 1 + R\,\mathfrak{b} + \mathfrak{b}^2, \tag{254}$$

în care

$$F_2 = \frac{F_2}{2\,\beta_{20}}; \qquad \mathfrak{b} = b\left(\frac{2\,\beta_{40}}{\beta_{20}}\right)^{1/2}; \qquad R = \frac{3\,\beta_{30}}{(8\,\beta_{20}\beta_{40})^{1/2}} \tag{255}$$

Parametrii necesari se obțin suprapunînd reprezentarea datelor experimentale $\lg F_2$ ($\lg b$) pe familia de curbe $\lg F_2$ ($\lg b)_R$, calculate din ecuația (255) pentru mai multe valori ale lui R. (v. 2.1.2.). Prin acest procedeu se pot obține valori aproximative ale constantelor de stabilitate (ce se pot rafina prin aproximări succesive), chiar în cazul prezenței mai multor specii. Dacă se formează un singur complex B_Q, ecuația (251) se reduce la:

$$\mathbf{B} = b + Q\,\beta_{Q_0} b^Q. \tag{256}$$

Formula și constanta de stabilitate a speciei B_Q poate fi obținută din panta și intersecția dreptei:

$$\lg(\mathbf{B} - b) = \lg Q\,\beta_{Q_0} + Q \lg b, \tag{257}$$

reprezentînd $\lg(\mathbf{B} - b)$ către $\lg b$. Datele b și $\mathbf{B}$ pot fi utilizate și pentru calculul sumei S a concentrației tuturor speciilor prezente [71]. Deoarece,

$$S = \sum_1^Q [B_q] = \sum_1^Q \beta_{q_0} b^q, \tag{258}$$

din ecuația (251), rezultă:

$$S - S_1 = \int_{b_1}^{b} \mathbf{B}\, \mathrm{d} \ln b, \tag{259}$$

în care S_1 și b_1 sînt valorile lui S și b pentru cea mai diluată soluție studiată [72].

b) *Date* S, $\mathbf{B}$. În general, constantele de stabilitate β_{q_0} nu pot fi calculate direct din funcția $S(\mathbf{B})$ prin extrapolări succesive sau prin compararea curbelor. Totuși, pentru un singur complex B_Q, constanta β_{Q_0} poate fi calculată [61] cu expresia:

$$\beta_{Q_0} = \frac{(Q-1)^{Q-1}(\mathbf{B} - S)}{(QS - \mathbf{B})^Q}, \tag{260}$$

care provine din ecuațiile (256) și (258). Valoarea lui Q poate rezulta din relația:

$$\lim_{\mathbf{B}\to\infty} \frac{\mathbf{B}}{S} = Q. \tag{261}$$

Datele S, $\mathbf{B}$ sînt utile și în cazul unor serii de complecși. Astfel, E. L. a s s e t t r e [73] găsește că raportul experimental $\frac{\mathbf{B}}{S}$ este o funcție de $\mathbf{B}$ și S:

$$\frac{\mathbf{B}}{S} = 1 + C_B\,\mathbf{B} + C_s S. \tag{262}$$

Scanned with OKEN Scanner

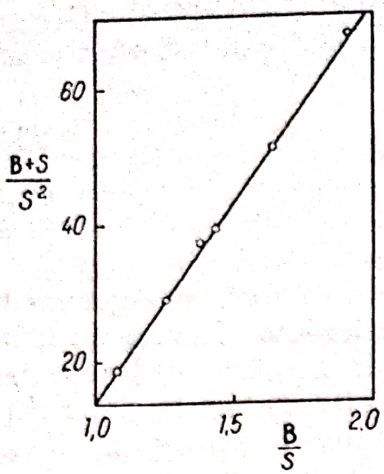


Fig. 2.28. Dependența $(\mathbf{B}-S)/S^2-\mathbf{B}/S$ pentru 2-n-butilbenzilimidazol în benzen, la 6°C. [108].

În ecuația (262), C_B și C_s sînt constante, astfel că $C_B > 0$ și $C_B + C_s > 0$. Deci, prin rearanjarea ecuației (262), valorile C_s și C_B pot fi obținute ca intersecție și pantă a dreptei:

$$\frac{\mathbf{B}-S}{S^2} = C_s + C_B \frac{\mathbf{B}}{S} \tag{263}$$

obținută la reprezentarea $(\mathbf{B}-S)/S^2$ către $\mathbf{B}/S$ (v. fig.2.28). Valoarea constantei β_{q_0}, se poate calcula din relația:

$$\beta_{q_0} = \frac{\prod_{m=0}^{m=q-2} (C_B q + (q-m)\, C_s)}{q\,!} \tag{264}$$

Pentru unele sisteme, $\mathbf{B}/S$ este o funcție numai de $\mathbf{B}$, adică $C_s = 0$. Atunci, ecuația (264) se reduce la

$$\beta_{q0} = \frac{(C_B q)^{q-1}}{q\,!} \tag{265}$$

și valoarea lui C_B poate fi obținută convenabil utilizînd relația

$$\frac{\mathbf{B}}{S} = 1 + C_B \mathbf{B} \tag{266}$$

Similar, dacă $C_B = 0$, atunci:

$$\frac{\mathbf{B}}{S} = 1 + C_s S \tag{267}$$

și constanta K_q este dată de relația

$$K_q = \frac{\mathbf{B}-S}{S^2}. \tag{268}$$

Deci, ecuația (264) se reduce la $\beta_{q0} = C_s^{q-1}$.

Din valorile experimentale $\mathbf{B}$ și S poate fi calculat b, folosind relația lui J. Bjerrum:

$$\ln \frac{b}{b_1} = \int_{S_1}^{S} \frac{1}{\mathbf{B}}\, \mathrm{d}\, S. \tag{269}$$

Se poate face aproximația $b_1 \simeq S_1$ pentru a obține o valoare preliminară a lui b și β_{q0}, care poate fi apoi rafinată prin aproximări succesive [72].

c) *Date S, b.* Deoarece S este polinomial de b [v. (258)], coeficienții β_{q0} pot fi obținuți prin metode analoge celor descrise în cazul obținerii valori-

lor $q\,\beta_{q_0}$ din funcția $\mathbf{B}(b)$. În general, valorile β_{t_0} și $\beta_{t+1,0}$ pot fi obținute ca intersecție și pantă a dreptei:

$$F_t = Sb^{-1} - \sum_{1}^{t-1} \beta_{q_0} b^{q-t} = \beta_{t_0} + \beta_{t+1,0} b + \sum_{t+2}^{Q} \beta_{q_0} b^{q-1} \qquad (270)$$

către b [74].

Pentru sisteme în care $Q=4$, ecuația (270) poate fi scrisă în forma

$$\mathfrak{F}_2 = 1 + Rb + b^2, \qquad (271)$$

în care

$$\mathfrak{F}_2 = \frac{F_2}{\beta_{20}} = \frac{S-b}{\beta_{20} b^2}$$

$$b = b\left(\frac{\beta_{40}}{\beta_{20}}\right)^{1/2}$$

$$R = \frac{\beta_{30}}{(\beta_{20}\beta_{40})^{1/2}}.$$

Constantele de stabilitate pot fi deci obținute suprapunînd curba datelor experimentale F_2 (lg b) pe familia de curbe normalizate lg $\mathfrak{F}_2$ (lg b)$_R$, calculate cu diferite valori ale lui R, introduse în ecuația (271). Se poate obține valoarea aproximativă a constantelor de stabilitate pentru $Q>4$, din suprapunerea curbelor în două sau mai multe domenii de concentrație. Cînd se formează un complex unic B_Q, $[B_Q] = S-b$, de unde:

$$\beta_{Q_0} = \frac{S-b}{b^Q}. \qquad (272)$$

Valorile lui Q și β_{Q_0} pot fi deci obținute din pantă și intersecția dreptei lg $(S-b)$ către lg b. Cu ajutorul relației:

$$\frac{\mathbf{B}}{S} = Q + (1-Q)\frac{b}{S} \qquad (273)$$

poate fi încercată valoarea lui Q [71]. Dacă este un singur complex B_Q, reprezentarea ecuației $\mathbf{B}/S$ către b/S este o dreaptă cu panta $1-Q$ și intersecția Q(v. fig 2.29).

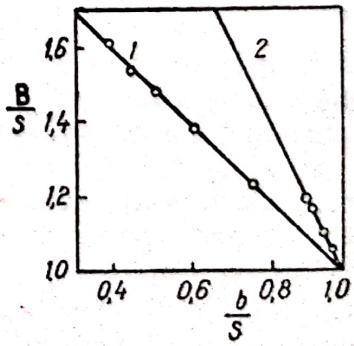


Fig. 2.29. Dependența $\mathbf{B}/S$—b/S pentru:
1 — acid acetic în benzen, la 6°C;
2 — acetamidă în cloroform la 25°C [71]

d) *Date privind greutățile moleculare medii.* Numărul mediu al greutății moleculare $\overline{M}_n$ a unei serii de multimeri B_q ce au fiecare greutățile M_q, este definit prin:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_1^Q M_q [B_q]}{\sum_1^Q [B_q]} = \frac{M_1 \sum_1^Q q\,[B_q]}{\sum_1^Q [B_q]} = \frac{M_1 \mathbf{B}}{S}. \qquad (274)$$

Deci, funcția $S(\mathbf{B})$ poate fi calculată măsurînd variația valorii $\overline{M}_n$ cu B, iar constantele de stabilitate se pot determina din funcția $S(\mathbf{B})$. Greutatea moleculară medie $\overline{M}_w$ este dată de:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_1^Q M_q^2 [B_q]}{\sum_1^Q M_q [B_q]} = \frac{M_1 \sum_1^Q q^2 [B_q]}{\sum_1^Q q [B_q]}, \tag{275}$$

de unde:

$$\frac{\overline{M}_W}{M_1} = \frac{\sum_1^Q q^2 \beta_{q_0} b^q}{\sum_1^Q q \beta_{q_0} b^q}. \tag{276}$$

Din ecuațiile (251) și (276), rezultă:

$$\frac{\overline{M}_W}{M_1} = \frac{b \, \mathrm{d}\, \mathbf{B}}{\mathbf{B} \, \mathrm{d}\, b} = \frac{\alpha_0 \mathrm{d}\, \mathbf{B}}{\mathrm{d}\alpha_0 \mathbf{B}} = \left(1 + \frac{\mathbf{B} \, \mathrm{d}\, \alpha_0}{\alpha_0 \, \mathrm{d}\, \mathbf{B}}\right)^{-1}. \tag{277}$$

În consecință, valorile $\frac{b}{\mathbf{B}}$ pot fi obținute din datele experimentale $\overline{M}_w$ și $\mathbf{B}$ prin integrare grafică [66], [75]:

$$\ln \frac{b}{\mathbf{B}} = \int_0^{\mathbf{B}} \left(\frac{M_1}{M_W} - 1\right) \mathrm{d} \ln \mathbf{B}. \tag{278}$$

Valorile β_{q_0} se calculează din funcția $b(\mathbf{B})$. Alternativ, din ecuația (277) rezultă:

$$\frac{\overline{M}_W}{M_1 \alpha_0} = \sum_1^Q q^2 \beta_{q_0} b^{q-1} \tag{279}$$

și valoarea $4\beta_{20}$ rezultă ca pantă limită a dreptei $\frac{\overline{M}_W}{M_1 \alpha_0}$ către b [75]. Pentru sistemele în care $Q \leqslant 4$, parametrii $q^2\beta_{q0}$ pot fi cel mai bine obținuți prin metoda suprapunerii curbelor, iar pentru polimerii superiori cu ecuația (279) prin metode de extrapolare succesivă.

e) *Date privind proprietățile cu factori intensivi.* Autoasocierea grupării centrale B poate fi studiată măsurînd o proprietate Y corelată cu concentrația fiecărei specii prin relația:

$$Y = l \sum_1^Q Y_{q_0} [B_q] = l \sum_1^Q y_{q_0} \beta_{q_0} b^q, \tag{280}$$

în care y_{q0} este factorul intensiv (de exemplu, coeficientul de extincție) al speciei B_q, iar l o constantă dependentă de geometria aparatului. Soluția ecuației (280) este dificil de găsit, deoarece ea are $2Q - 1$ parametri necu-

noscuți și în general valoarea lui b nu poate fi calculată din măsurările valorilor Y și $\mathbf{B}$.

Se vor analiza numai cîteva cazuri din cele mai simple:

— Cînd $y_{q0}=0$, pentru $q>1$. Dacă factorii intensivi sînt 0 pentru toate speciile cu excepția monomerului, atunci din ecuația (280) rezultă:

$$Y=l\,y_{10}b\cdot \tag{281}$$

Deci, măsurarea lui Y duce la concentrația monomerului liber, considerînd că produsul ly_{10} a fost determinat fie utilizînd o soluție în care b este cunoscut, fie cu relația:

$$\lim_{\mathbf{B}\to 0}\frac{\mathrm{d}Y}{\mathrm{d}\mathbf{B}}=l\,y_{10}\cdot \tag{282}$$

— Cînd $Q=2$. Dacă în soluție sînt prezente numai speciile B și B_2, ecuația (280) devine:

$$Y=l\,y_{10}b+l\,y_{20}\beta_{20}b^2, \tag{283}$$

unde valorile lui b și y_{10} pot fi calculate cu relațiile:

$$b=\frac{(1+8\,\beta_{20}\mathbf{B})^{1/2}-1}{4\,\beta_{20}} \tag{284}$$

și

$$y_{10}=\lim_{\mathbf{B}\to 0}\frac{Y}{l\mathbf{B}}\cdot \tag{285}$$

Cei trei parametri necunoscuți y_{10}, y_{20} și β_{20} pot fi găsiți rezolvînd ecuațiile (283), (284) și (285) prin aproximări succesive.

— Cînd y_{q0} este constant pentru orice q. Dacă factorii intensivi ai tuturor speciilor B_q sînt aceiași, ecuația (280) devine:

$$Y=l\,y_{q0}\sum_{1}^{Q}\beta_{q0}b^q=l\,y_{q_0}S\cdot \tag{286}$$

Deci, S poate fi obținut dacă y_{q0} se determină, de exemplu, din măsurări în soluții foarte diluate [56].

2.3.2. COMPLECȘI POLINUCLEARI DE TIP $B_q\,A_p$

Chimiștii au tendința de a neglija formarea complecșilor polinucleari, studiind mai ales complecșii mononucleari. Cînd este imposibil să se interpreteze un sistem ca fiind format numai din complecși mononucleari, a fost invocată într-un mod arbitrar [76], [73], [78] existența unui complex polinuclear.

În general, este dificil să se studieze sistemele polinucleare fără a avea un mediu ionic constant [79]. Dacă pentru echilibrul (248) coeficienții de activitate sînt controlați, concentrațiile speciilor la echilibru sînt corelate prin:

$$[B_qA_p] = \beta_{qp} b^q a^p, \tag{287}$$

în care au fost eliminate sarcinile pentru simplitate.

Concentrația totală a grupului central B și a ligandului A este dată de relațiile:

$$\mathbf{B} = \sum_{1}^{Q}\sum_{0}^{P} q[B_qA_p] = \sum_{1}^{Q}\sum_{0}^{P} q\ \beta_{qp} b^q a^p \tag{288}$$

și

$$\mathbf{A} = a + \sum_{1}^{Q}\sum_{1}^{P} p[B_qA_p] = a + \sum_{1}^{Q}\sum_{1}^{P} p\ \beta_{qp} b^q a^p, \tag{289}$$

în care P și Q sînt valorile maxime ale lui p și q în sistem. Pentru simplitate, reacțiile de polimerizare a ligandului A sau reacțiile competitive sînt neglijate.

Concentrațiile **A** și **B** pot fi determinate direct pentru o serie de soluții la echilibru; este deci posibil, în principiu, să se determine parametrii β_{qp} ai ecuațiilor (288) și (289) prin metode similare cu cele din 2.1.2, dacă concentrațiile a și b au fost determinate.

Este convenabil să se definească două funcții secundare de concentrație, în același mod ca pentru sistemele mononucleare. Astfel, numărul mediu de liganzi legați la grupul central este:

$$\bar{n} = \frac{\mathbf{A} - a}{\mathbf{B}} = \frac{\sum_{1}^{Q}\sum_{1}^{P} p\ \beta_{qp} b^q a^p}{\sum_{1}^{Q}\sum_{1}^{P} q\ \beta_{qp} b^q a^p}. \tag{290}$$

De asemenea, funcția lui Olerup devine:

$$\psi_o = \frac{\mathbf{B}}{b} = \sum_{1}^{Q}\sum_{1}^{P} q\ \beta_{qp} b^{q-1} a^p. \tag{291}$$

În general, $\bar{n}$ și ψ_O sînt și funcții de b (deci și de **B**) nu numai de a. Ambele funcții $\bar{n}(a)$ și $\psi_O(a)$ pot fi calculate direct, folosind ecuațiile (290) și (291) pentru o serie de valori **B** la acele sisteme pentru care s-au măsurat valorile corespunzătoare **A**, **B**, a și b. Totuși, este mai ușor să se măsoare numai **A**, **B** și a din care poate fi calculat direct numai $\bar{n}$ (nu și ψ_o). Deși este posibil să se calculeze direct numărul mediu de grupări centrale perligand în funcție de b dintr-o serie de valori **B** și să se determine constantele de stabilitate din această funcție [78,] [80], de obicei se calculează a din datele **B**, **A** și b și se obține funcția $\lg \psi_o(\lg a)_{\mathbf{B}}$.

2.3.2.1. **Obținerea datelor experimentale.** a) *Determinarea concentrațiilor* b *și* a. Pentru studiul complecșilor polinucleari, metoda potențiometrică

(v. cap.3) are o superioritate și mai marcată decît în cazul complecșilor mononucleari. Funcțiile $\bar{n}\,(\lg a)_{\mathbf{B}}$ și $\lg \psi_0\,(\lg a)_{\mathbf{B}}$ pot fi obținute din măsurările potențiometrice ale concentrației ligandului liber a sau ale grupului central b. Este convenabil să se facă determinările astfel ca **A** (și deci a) să se varieze prin titrare, pentru un număr de concentrații constante ale lui B. Limita inferioară a lui **B** este impusă de tipul de electrod utilizat și de constantele de stabilitate ale sistemului. Limitele superioare pentru **B** și **A** sînt impuse de solubilitate și adesea de necesitatea controlului coeficienților de activitate. Poate fi valabilă aproximarea $\mathbf{A} \simeq a$, valorile lui a fiind apoi rafinate prin aproximări succesive [81]. De asemenea, este posibil să se calculeze a din datele **B**, **A** și b sau valoarea lui b din datele **B**, **A** și a, fără a face vreo presupunere asupra naturii complecșilor. Din ecuațiile (288) și (289) reiese că:

$$\left(\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial \ln a}\right)_b = \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \ln b}\right)_a, \tag{292}$$

care în notație de funcție jacobiană poate fi exprimat ca fiind

$$\mathbf{J}\,(\mathbf{B}, \ln b/\ln a, \mathbf{A}) \equiv \frac{\partial\,(\mathbf{B}, \ln b)}{\partial\,(\ln a, \mathbf{A})} = 1, \tag{293}$$

deoarece orice pereche de valori **B**, **A**, b și a pot fi folosite ca variabile independente.

Integrînd ecuația (293) cu **A** și **B** ca variabile independente, se ajunge la ecuația lui H e d s t r ö m — M c K a y [82]:

$$\lg \frac{a}{\mathbf{A}} = \left[\int_0^{\mathbf{B}} \left(\frac{\partial \lg b/\mathbf{B}}{\partial \mathbf{A}}\right)_{\mathbf{B}} d\mathbf{B}\right]_{\mathbf{A}} \tag{294}$$

Cele două condiții limită, valabile în general, sînt $\lg a/\mathbf{A} = 0$ cînd $\mathbf{B} = 0$ și $\lg b/\mathbf{B} = 0$ cînd $\mathbf{A} = 0$. Pentru fiecare serie de experimente la **B** constant, valoarea lui $\lg b/\mathbf{B}$ este reprezentată către **A** și pantele curbelor sînt găsite la o valoare particulară a lui **A**. Apoi se face reprezentarea $[\partial(\lg b/\mathbf{B})/\partial \mathbf{A}]_{\mathbf{B}}$ către **B** și se găsește prin integrare grafică suprafața de sub curbă, astfel că poate fi calculat $\lg a$.

Invers, b poate fi calculat din datele B, A și a utilizînd ecuația H e d s t r ö m — M c K a y:

$$-\lg \psi_0 = \lg \frac{b}{\mathbf{B}} = \left[\int_0^{\mathbf{A}} \left(\frac{\partial \lg a/\mathbf{A}}{\partial \mathbf{B}}\right)_{\mathbf{A}} d\mathbf{A}\right]_{\mathbf{B}}. \tag{295}$$

B. O. A., H e d s t r ö m [83] utilizează ecuația (294) pentru calculul valorilor concentrației ionului de hidrogen din datele **B**, **A** și b în sistemul Fe III —OH și arată că ele sînt în concordanță (1 — 5% eroare) cu determinările făcute cu electrodul de sticlă. Pentru calculul concentrațiilor ionului de tiosulfat liber, a fost utilizată [80] o altă formă a ecuației (294):

$$\ln \frac{a}{\mathbf{A}} = -\frac{z\mathcal{F}}{RT}\left[\int_0^{\mathbf{B}} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{A}}\right)_{\mathbf{B}} d\mathbf{B}\right]_{\mathbf{A}}, \tag{296}$$

Scanned with OKEN Scanner

în care ε este potențialul electrodului reversibil cu ionii de *Ag* [80]. Din păcate, ecuațiile (294) și (295) necesită un mare număr de combinații ale lui **A** și **B**.

Calculul lui *b* este mai convenabil prin metoda lui L. G. S i l l é n [84], care necesită numai cîteva date **B**, **A** și *a*. Forma ecuației (293), cu **B** și ln *a* ca variabile independente, este:

$$\left(\frac{\partial \ln b}{\partial \ln a}\right)_{\mathbf{B}} = -\left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathbf{B}}\right)_a, \tag{297}$$

de unde, prin combinare cu ecuațiile (290) și (291), rezultă:

$$\lg \psi_o = \lg \frac{\mathbf{B}}{b} = \left\{\int_0^a \left[\bar{n} + \left(\frac{\partial \bar{n}}{\partial \ln \mathbf{B}}\right)_a\right] d \lg a\right\}_{\mathbf{B}} \tag{298}$$

pentru sistemele mononucleare la limita inferioară a integrării. În astfel de sisteme, *b* poate fi ușor calculat din date $\bar{n}$, $(\lg a)_{\mathbf{B}}$. Pentru sisteme mononucleare, ecuația (298) se reduce la;

$$\lg \frac{\mathbf{B}}{b} = \int_0^a \bar{n}\, \mathrm{d} \lg a.$$

Această metodă a fost utilizată pentru a calcula concentrațiile libere ale ionilor de VO_2^+ [85] și HVO_4^- [86] din soluțiile de polivanadat și ale ionilor liberi de acetat în dioxan-apă [87].

b) *Compoziția medie a complecșilor.* Valorile lui $\bar{n}$ dau în general mai puține informații pentru sistemele polinucleare decît pentru cele mononucleare. Totuși, dacă **B**, **A**, *b* și *a* sînt cunoscute, atunci este posibil să se calculeze funcția:

$$\bar{\nu} = \frac{\mathbf{A}-a}{\mathbf{B}-b} = \frac{\sum_1^Q \sum_1^P p\,[B_qA_p]}{\sum_1^Q \sum_0^P q\,[B_qA_p] - b} = \frac{\bar{p}}{\bar{q}}, \tag{299}$$

în care $\bar{p}$ și $\bar{q}$ sînt numerele medii ale ligandului și grupului central per complex [88], [89]. Este posibil de asemenea, să se calculeze p și q separat fără a face vreo presupunere asupra naturii complecșilor.

Gradul mediu de condensare al tuturor speciilor ce conțin *B* este dat [84] de:

$$\frac{1}{\bar{r}} = \frac{\sum_1^Q \sum_0^P q\,[B_qA_p]}{\sum_1^Q \sum_0^P [B_qA_p]} = \frac{\mathbf{B}}{\sum_1^Q \sum_0^P [B_qA_p]}. \tag{300}$$

Combinînd ecuațiile (299) și (300), rezultă:

$$\bar{p}=\frac{\sum_{1}^{Q}\sum_{1}^{P} p\,[B_q A_p]}{\sum_{0}^{Q}\sum_{0}^{P}[B_q A_p]-b}=\frac{\mathbf{A}-a}{\mathbf{B}\bar{r}-b}=\frac{\mathbf{B}\bar{n}}{\mathbf{B}\bar{r}-b} \tag{301}$$

și

$$\bar{q}=\frac{\sum_{1}^{Q}\sum_{0}^{P} q\,[B_q A_p]-b}{\sum_{1}^{Q}\sum_{0}^{P}[B_q A_p]-b}=\frac{\mathbf{B}-b}{\mathbf{B}\bar{r}-b} \tag{302}$$

evident, în sistemele mononucleare, $\bar{q}$ și $\bar{r}$ sînt egale cu unitatea, iar $\bar{p}$ este identic cu $\bar{\nu}$. În cazul special cînd b este neglijabil, ecuația (301) și (302) se reduce la:

$$\bar{p}=\frac{\bar{n}}{\bar{r}} \text{ și } \bar{q}=\frac{1}{\bar{r}}.$$

Deci, $\bar{p}$ și $\bar{q}$ pot fi calculate din ecuațiile (301) și (302) dacă b și $\bar{r}$ sînt cunoscute.

Metoda de calcul a lui $\bar{r}$ a fost dată de L. G. S i l l é n [84]. Derivînd ecuația (300) și combinînd-o cu ecuațiile (288), (289) și (290) rezultă:

$$\mathrm{d}\,(\mathbf{B}\bar{r})=\mathbf{B}\mathrm{d}\bar{r}+\bar{r}\,\mathrm{d}\mathbf{B}=\mathbf{B}\bar{n}\,\mathrm{d}\ln a+\mathbf{B}\,\mathrm{d}\ln b, \tag{303}$$

de unde

$$\mathrm{d}(\ln b-\bar{r})=\bar{r}\,\mathrm{d}\ln\mathbf{B}-\bar{n}\,\mathrm{d}\ln a. \tag{304}$$

Atunci

$$\left(\frac{\partial\bar{r}}{\partial\ln a}\right)_{\mathbf{B}}=-\left(\frac{\partial\bar{n}}{\partial\ln\mathbf{B}}\right)_{a}, \tag{305}$$

care poate fi exprimată în notație jacobiană cu

$$J\,(\ln\mathbf{B},\bar{r}/\ln a,\bar{n})=\frac{\partial\,(\ln\mathbf{B},\bar{r})}{\partial\,(\ln a,\bar{n})}=1, \tag{306}$$

în care orice pereche de valori $\mathbf{B}, a, \bar{n}$ și $\bar{r}$ pot fi tratate ca variabile independente. Folosind a și B ca variabile independente, forma integrată a ecuație (306) este:

$$\bar{r}=r_i-\left[\int_0^a\left(\frac{\partial\bar{n}}{\partial\lg\mathbf{B}}\right)_a\mathrm{d}\lg a\right]_{\mathbf{B}}. \tag{307}$$

Similar, cu $\bar{n}$ și **B** ca variabile independente:

$$\bar{r} = r_i + \left[\int_0^a \left(\frac{\partial \lg a}{\partial \lg \mathbf{B}} \right)_{\bar{n}} \mathrm{d}\bar{n} \right]_{\mathbf{B}} \cdot \tag{308}$$

Pentru calculul lui $\bar{r}$, poate fi utilizată fie ecuația (307), fie ecuația (308), considerînd că r_i, constanta de integrare, se poate obține ca soluție a unei ecuații în care gradul de condensare este cunoscut [90]. Ecuația (307) a fost aplicată la un număr de sisteme de poliacizi [86], [87], [90],

Cînd $\bar{r}$ este cunoscut, este posibil să se calculeze b [84] combinînd ecuațiile (298) și (308):

$$\lg \frac{\mathbf{B}}{b} = \left[\int_0^a \bar{n} \, \mathrm{d} \lg a \right] + 1 - \bar{r} \tag{309}$$

pentru un sistem mononuclear la limita inferioară a integrării. Totuși, este mai convenabil să se folosească ecuația (298).

Constantele de stabilitate ale speciilor polinucleare pot fi obținute în principiu utilizînd metoda de solubilitate competitivă. Este însă imposibil să se obțină informații asupra valorii lui q sau asupra constantelor de stabilitate din măsurări ale solubilității lui BA_c în soluții ce conțin A, deoarece b și a nu pot varia independent.

Pentru sistemele polinucleare simple, se poate utiliza și extracția cu solvenți [91]. Dificultățile de interpretare a datelor experimentale provin atît din faptul că solvenții sînt parțial miscibili, cît și din imposibilitatea de a controla coeficienții de activitate în fază organică. Coeficientul de partiție a lui B în absența unei reacții competitive cu formare de complex este dat de:

$$q_B = \frac{\mathbf{B}_o}{\mathbf{B}} = \frac{\sum_1^Q \sum_0^P q \, [B_q A_p]_o}{\sum_1^Q \sum_0^P q \, [B_q A_p]}, \tag{310}$$

unde notația o indică faza organică. Numărul termenilor numărătorului ecuației (310) este limitat de condiția electroneutralității. Ponderea medie a lui q și p în sistem poate fi dedusă din ecuația (310); în fiecare caz, această pondere se referă la numărul grupurilor centrale în fiecare specie. De exemplu F. J. C. Rossotti [92] a arătat că:

$$\left(\frac{\partial \lg q_B}{\partial \lg \mathbf{B}} \right)_a = \frac{\sum_1^Q \sum_0^P q^2 [B_q A_p]_o \sum_1^Q \sum_0^P q \, [B_q A_p]}{\sum_1^Q \sum_0^P q \, [B_q A_p]_o \sum_1^Q \sum_0^P q^2 [B_q A_p]} - 1. \tag{311}$$

Ecuația (311) necesită ca $(\partial \lg q_B / \partial \lg \mathbf{B})_a$ să fie pozitiv cînd ponderea gradului mediu de condensare este mai mare în faza organică decît în faza apoa-

să, zero cînd ele sînt egale și negativ cînd ponderea gradului mediu de condensare în faza apoasă este mai mare. J. S a l d i c k [93] și R. M. D i a m o n d [94] au arătat că $(\partial \lg q_B / \partial \lg \mathbf{B})_a$ poate fi negativ chiar în sistemele mononucleare unde o specie cu un ion comun, de exemplu H_jA se extrage o dată cu BA_c și ambele disociază în faza organică. Pentru sistemele în care nu se găsesc complecși polinucleari în faza organică, trebuie verificat ca valorile $(\partial \lg q_B/\partial \lg \mathbf{B})_a$ să fie independente de solventul organic, în sensul eliminării deducțiilor eronate privind gradul de condensare în faza apoasă.

Rareori este posibil să se utilizeze cantitativ ecuația (311) și expresiile analoge ale lui $(\partial \lg q_B/\partial \lg a)_B$. Cînd q are o valoare constantă în fiecare fază, ecuația (311) poate fi combinată cu ecuația (300) pentru a da:

$$\left(\frac{\partial \lg q_B}{\partial \lg \mathbf{B}}\right)_a = \frac{\bar{r}}{r_0} - 1 \tag{312}$$

și similar

$$\left(\frac{\partial \lg q_B}{\partial \lg a}\right)_{\mathbf{B}} = \frac{\bar{n}_0 - \bar{n}}{r_0} = \bar{p}_0 - \frac{\bar{n}}{r_0} \tag{313}$$

obținută prin combinarea ecuației (311) cu ecuația (301). Ecuațiile (312) și (313) pot fi utilizate în cazurile simple, pentru obținerea valorilor $\bar{n}$ $(\lg a)_B$. Cînd $(\partial \lg q_B / \partial \lg \mathbf{B})_a$ este zero pentru valorile scăzute ale lui ^{B} și corespunde extracției unei singure specii mononucleare BA_c, fiecare concentrație a acestei specii în fază apoasă sau a concentrației totale **B** în speciile polinucleare, poate fi calculată ca o funcție de **B** și a [95]. Uneori, cînd nici una din speciile B_qA_p nu se pot extrage, este posibil să se adauge un ligand auxiliar **A**, astfel ca să se extragă o singură specie mononucleară $B\mathbf{A}$. De exemplu, R. C o n n i c k și W. R e a s [96] au studiat hidroliza zirconiului prin extracția complexului cu TTA din soluțiile hidrolizate. În acest caz, ecuația este:

$$q_B = \frac{[B\mathbf{A}_c]_0}{\sum_0^N [B\mathbf{A}_n] + \sum_1^Q \sum_0^P q[B_qA_p]} \tag{314}$$

și poate fi utilizată așa cum s-a arătat în 2.1.2.

c) *Determinarea proprietăților ce implică factori intensivi.* Scăderea punctului de fierbere este una din proprietățile coligative larg utilizate în studierea speciilor polinucleare B_qA_p. În sistemele simple, gradul de condensare poate fi dedus direct [95], [97], [98,] [99], [100], dar rezultatele nu sînt totdeauna sigure. Măsurarea proprietății Y ce implică factori intensivi y_{qp}, este o metodă puțin folositoare în studiul complecșilor polinucleari, datorită numărului mare de parametri necunoscuți din ecuația:

$$Y = l\left(\sum_1^Q \sum_0^P y_{qp}\ \beta_{qp}\ b^q a^p + y_A\ a\right). \tag{315}$$

Scanned with OKEN Scanner

Metodele spectrofotometrice (v. cap. 4) pot fi uneori aplicate la sistemele simple cu o singură specie polinucleară [79], [101]. Cînd nu se poate stabili dacă absoarbe numai o specie la o lungime de undă anumită, sau cînd nu se poate determina coeficientul de extincție al complexului polinuclear este necesar un tratament detailat.

T. T a n [102] a descris o metodă de determinare a cîtorva parametri ai ecuației (315) prin aproximări succesive. Pentru măsurările spectrofotometrice această metodă are o valoare limitată. Astfel, nu s-a putut stabili gradul de condensare al produșilor de hidroliză la V [103], Bi [104] și Zr [105]. Totuși, este adesea posibil să se elimine efectul speciilor polinucleare și să se studieze complexul mononuclear singur, prin proceduri de extrapolare [102], [106], [107]. Uneori, pentru studiul sistemelor cu cîțiva complecși moleculari polinucleari, se poate folosi spectrofotometria în infraroșu. Ocazional, s-au utilizat și alte metode, ca aceea conductometrică [85], [95] cinetică, susceptibilitate paramagnetică [108].

d) *Eliminarea termenilor mononucleari.* Identificarea complecșilor polinucleari poate fi făcută mai ușor dacă este posibil să se elimine termenii mononucleari din p, q sau alte funcții [84], [109]. O serie de variabile de concentrație este convenabil să se împartă în termeni separați pentru fiecare valoare a lui q [85], [110]. Deci,

$$\mathbf{B}=\sum_{1}^{Q}\mathbf{B}_q=\mathbf{B}_1+\mathbf{B}_\pi\,, \tag{316}$$

în care

$$\mathbf{B}_q=q\sum_{0}^{P}[B_qA_p]=q\,b^q\sum_{0}^{P}\beta_{qp}\,a^p=q\,b^q\,f_q\,, \tag{317}$$

iar f_q este o funcție de a. Similar [106],

$$\mathbf{B}\bar{n}=\sum_{1}^{Q}\mathbf{B}_q\bar{n}_q=\mathbf{B}_1\bar{n}_1+\mathbf{B}_\pi\bar{n}_\pi\,, \tag{318}$$

în care

$$\mathbf{B}_q\bar{n}_q=\sum_{1}^{P}p\,[B_qA_p]=b^q\sum_{1}^{P}p\,\beta_{qp}\,a^p=q\,b^q\,f_q\bar{n}_q \tag{319}$$

și $\bar{n}_q$ este de asemenea o funcție de a. Mai mult:

$$\mathbf{B}\bar{r}=\sum_{1}^{Q}\mathbf{B}_q\bar{r}_q=\mathbf{B}_1+\mathbf{B}_\pi\bar{r}_\pi\,, \tag{320}$$

unde

$$\mathbf{B}_q\bar{r}_q=\sum_{0}^{P}[B_qA_p]=\frac{\mathbf{B}_q}{q}\,. \tag{321}$$

În ecuațiile (316), (318) și (320), notația π indică numai termenii referitori la speciile polinucleare. Combinînd ecuațiile (290), (316) și (318) rezultă:

$$\bar{n}_\pi = \frac{\bar{p}_\pi}{\bar{q}_\pi} = \frac{\mathbf{B}\bar{n} - \mathbf{B}_1\bar{n}_1}{\mathbf{B} - \mathbf{B}_1} = \frac{\sum_{2}^{Q}\sum_{1}^{P} p\,\beta_{qp}\,b^q\,a^p}{\sum_{2}^{Q}\sum_{0}^{P} q\,\beta_{qp}\,b^q\,a^p}, \tag{322}$$

în care $\bar{p}_\pi$ și $\bar{q}_\pi$ sînt numerele medii ale lui A și respectiv B în fiecare complex polinuclear. Din ecuațiile (316) și (320) rezultă:

$$\frac{1}{\bar{r}_\pi} = \bar{q}_\pi = \frac{\mathbf{B} - \mathbf{B}_1}{\mathbf{B}\bar{r} - \mathbf{B}_1}, \tag{323}$$

de unde, prin combinare cu ecuația (322), rezultă:

$$\bar{p}_\pi = \frac{\mathbf{B}\bar{n} - \mathbf{B}_1\bar{n}_1}{\mathbf{B}\bar{r} - \mathbf{B}_1}. \tag{324}$$

O dată $\bar{r}$ determinat, toți termenii necesari pentru calculul lui $\bar{p}_\pi$ și $\bar{q}_\pi$ din ecuația (323) și (324) sînt cunoscuți, cu excepția lui $\mathbf{B}_1$ și $\bar{n}_1$ Totuși, în multe sisteme polinucleare, funcția $\bar{n}\,(\lg a)_B$ este independentă de $\mathbf{B}$ (la o valoare limită scăzută a lui $\mathbf{B}$) și poate fi presupusă a fi $\bar{n}_1\,(\lg a)$. Alternativ, este posibil să se obțină $\bar{n}_1\,(\lg a)$ prin extrapolare [99], [106], [107]. În general,

$$\lim_{\mathbf{B}\to 0} \bar{n} = \bar{n}_1$$

și se obișnuiește să se extrapoleze funcțiile $\bar{n}(\mathbf{B})_a$.

Dacă este sigur că numai o specie mononucleară coexistă cu o specie Q — nucleară, este preferabil [110] să se extrapoleze funcțiile $\bar{n}(\mathbf{B}^{Q-1})_a$. În acest caz special, ecuațiile (316) și (318) devin:

$$\mathbf{B} = bf_1 + Qb^Q f_Q \tag{325}$$

și

$$\mathbf{B}\bar{n} = bf_1\bar{n}_1 + Qb^Q f_Q \bar{n}_Q, \tag{326}$$

din care, eliminînd pe $\mathbf{B}$, se obține:

$$\bar{n} = \bar{n}_1 + Qb^Q f_Q \frac{\bar{n}_Q - \bar{n}_1}{bf_1 + Qb^Q f_Q}. \tag{327}$$

Cînd a este constant $\bar{n}_1$, $\bar{n}_Q$, f_1 și f_Q sînt toți constanți și cînd $\mathbf{B}$ este mic, $b \simeq \mathbf{B}$. În aceste condiții, ultimul termen al ecuației (327) este aproximativ proporțional cu $\mathbf{B}^{Q-1}$.

Scanned with OKEN Scanner

Ecuația (298) poate fi scrisă pentru sisteme mononucleare, în forma:

$$\lg \frac{\mathbf{B}_1}{b} = \int_0^a \bar{n}_1 \mathrm{d} \lg a \tag{328}$$

și, combinată cu ecuația (298), devine:

$$\lg \frac{\mathbf{B}_1}{\mathbf{B}} = \left\{ \int_0^a \left[\bar{n}_1 - \bar{n} - \left(\frac{\partial \bar{n}}{\partial \ln \mathbf{B}} \right)_a \right] \mathrm{d} \lg a \right\}_{\mathbf{B}} . \tag{329}$$

Această ecuație a fost utilizată pentru a calcula concentrația $\mathbf{B}_1$ a speciilor mononucleare din datele experimentale $\bar{n}$, $(\lg a)_{\mathbf{B}}$ pentru un număr de sisteme de poliacizi [85], [86], [87] și [90].

Alternativ, $\mathbf{B}_1$ poate fi calculat utilizînd ecuația (309), după determinarea constantelor de stabilitate ale speciei mononucleare din funcția $\bar{n}_1$ $(\lg a)$ prin metodele date în 2.1.2, dar acest procedeu este mai greoi și mai imprecis. Funcțiile $\bar{n}_\pi (\lg a)_{\mathbf{B}}$ și $(\mathbf{B}_\pi/b)(\lg a)_{\mathbf{B}}$ pot fi utilizate pentru determinarea constantelor de stabilitate ale speciilor polinucleare. Termenul $\bar{n}_\pi$ trebuie calculat din ecuația (322), dar termenul $\mathbf{B}_\pi/b$ poate fi adesea obținut mai ușor din date $\mathbf{B}$, b, a. Valorile limită ale raportului $\mathbf{B}/b$ cînd $\mathbf{B} \to 0$ pot fi presupuse a fi $\mathbf{B}_1/b$ și adesea pot fi măsurate direct [80], [88] sau obținute printr-o scurtă extrapolare [111]. Din ecuația (316):

$$\frac{\mathbf{B}}{b} = \frac{\mathbf{B} - \mathbf{B}_1}{b} , \tag{330}$$

de unde $\mathbf{B}_\pi/b$, pot fi obținute ca funcție de a.

2.3.2.2. **Determinarea constantelor de stabilitate.** Atunci cînd se cunosc valorile lui b și a, calculul constantelor de stabilitate ale speciilor polinucleare poate fi făcut, în principiu, direct prin metode analoge celor date în 2.1.2. Totuși, ca și în cazul sistemelor mononucleare, orice încercare de a rezolva în final PQ ecuații simultane este nesatisfăcătoare, necesită date foarte precise și prelucrarea lor trebuie făcută cu un calculator electronic.

Metoda extrapolărilor este mai utilă și a fost aplicată de I. Leden [112] la sisteme în care se presupunea coexistența unui complex mononuclear cu unul binuclear. Această metodă a fost extinsă la cazul general de Hedström [82]. Ecuația (288), poate fi transformată în:

$$F_1 = \frac{\mathbf{B} - b}{ba} = \sum_1^P \beta_{1p} a^{p-1} + \sum_2^Q \sum_1^P q\beta_{qp}\, b^{q-1} a^{p-1} . \tag{331}$$

Funcția $F_1(b)_a$ poate fi reprezentată pentru un număr de valori ale lui a și termenii mononucleari

$$F_1^0 = \lim_{b \to 0} F_1 = \sum_1^P \beta_{1p} a^{p-1}$$

pot fi obținuți ca intersecție pe axa F_1. Constantele de stabilitate pentru speciile mononucleare se obțin din $F_1^0(a)$ prin metodele date în 2.1.2. Dacă

coexistă numai complecși mononucleari și binucleari, reprezentarea $F_1(b)_a$ are panta $2\sum_0^P \beta_{2p} a^{p-1}$, din care se pot obține constantele de stabilitate ale speciilor binucleare.

Dacă totuși $Q>2$, reprezentarea va fi curbă și este mai convenabilă reprezentarea lui $F_2(b)_a$ unde:

$$F_2=\frac{F_1-F_1^0}{b\,a},$$

din care au fost eliminați termenii mononucleari. Aceste funcții intersectează axa F_2 la:

$$F_2^0=\lim_{b\to 0} F_2=2\sum_0^P \beta_{2p}\, a^{p-2}.$$

În general,

$$F_q=\frac{F_{q-1}-F_{q-1}^0}{ba} \tag{332}$$

și

$$F_q^0=\lim_{b\to 0} F_q=q\sum_0^P \beta_{qp}\, a^{p-q}, \tag{333}$$

procesul fiind repetat pînă cînd se obține o reprezentare liniară a funcție $F_Q(b)_a$. Deși în cazul general procedeul este foarte laborios, numărul extrapolărilor necesare poate fi limitat dacă se cunoaște identitatea speciilor prezente. De obicei este posibil să se facă numai cîteva extrapolări, pentru a împiedica creșterea erorilor o dată cu puterile lui a^p și b^q. Astfel, trei sau patru constante de stabilitate au ajuns pentru a reprezenta datele sistemelor Fe III—OH [83], Zn—OH, [99] $1-S_2O_3^2$[11-3] și Ag—Br [111].

O metodă mai puțin generală de extrapolare se bazează pe rearanjarea ecuației (290):

$$\lim_{a\to 0}\frac{\bar{n}}{a}=\sum_1^Q \beta_{q1}\mathbf{B}^{q-1}, \tag{334}$$

deoarece $b\to\mathbf{B}$ cînd $a\to 0$. Această metodă se poate utiliza numai pentru obținerea constantelor de stabilitate ale speciei B_qA. Ea necesită date extrem de precise la valori mici ale lui $\bar{n}$ și a, deoarece altfel se obțin rezultate greșite [106], [107].

Atunci cînd este posibil, utilizarea procedeelor de suprapunere a curbelor (v. cap. 2.1.2) este mult mai avantajoasă. De exemplu, în sisteme cu $Q\leqslant 3$, combinarea ecuațiilor (291) și (317) duce la:

$$F_0=f_1+2f_2b+3f_3b^2. \tag{335}$$

La o valoare constantă a lui a, funcțiile f_1, f_2 și f_3 vor fi constante și F_o va fi o funcție numai de b. Valorile lui f_1, f_2 și f_3 pot fi găsite la o valoare

Scanned with OKEN Scanner

constantă a lui a prin compararea datelor experimentale, reprezentate în forma $\lg F_0\ (\lg b)_a$, cu familia de curbe normalizate $\lg \mathfrak{F}_0\ (\lg b)_R$, calculate, folosind relația:

$$\mathfrak{F}_0 = 1 + Rb + b^2, \tag{336}$$

unde

$$b = b_1 \left(\frac{3 f_3}{f_1}\right)^{1/2}, \quad \mathfrak{F}_0 = \frac{f_0}{f_1} \text{ și } R = 2 f_2 (3 f_1 f_3)^{-1/2}$$

Repetarea procedeului pentru o serie de valori ale lui a produce funcțiile $f_q(a)$. Considerînd că $P \leqslant 3$, funcțiile $f_q(a)$ pot fi tratate similar pentru a obține valorile β_{q1}, β_{q2} și β_{q3}. În acest mod se pot obține pînă la nouă constante de stabilitate. Totuși, precizia datelor experimentale nu permite de obicei determinarea în acest mod a atîtor parametri independenți.

Dacă coexistă un mare număr de specii, de obicei este necesar să se facă unele presupuneri simplificatoare și să se interpreteze sistemul în termenii a numai 2—3 parametri [96], [100], [114]. Alternativ, dacă din valorile calculate ale lui $\bar{p}_\pi$ și $\bar{q}_\pi$ reiese că s-au format numai 2—3 complecși, pot fi calculate curbele normalizate [115], făcînd presupunerea că numai acele specii coexistă și să se compare datele obținute într-un domeniu larg de concentrații. În acest mod este posibil să se descopere care specii sînt probabil prezente și să se determine constantele lor de stabilitate. Acest procedeu poate fi încercat chiar în absența valorilor lui $\bar{p}_\pi$ și $\bar{q}_\pi$ [87], [99]. Ipotezele alternative trebuie adesea încercate, deoarece este posibil să nu se găsească o interpretare unică. Adesea se pot deosebi diferitele tipuri de sisteme polinucleare din cercetarea funcțiilor $\bar{n}\ (\lg a)_{\mathbf{B}}$ și $\lg F_0\ (\lg a)_{\mathbf{B}}$ după aspectul curbelor respective ce pot fi unite, paralele sau intersectate.

a) *Complecși homonucleari* $B_Q A_p$. În cazul simplu al unui complex homonuclear $B_Q A_p$, toate curbele $\bar{n}\ (\lg a)_{\mathbf{B}}$ coincid pentru toate valorile lui $\mathbf{B}$. Dacă ecuația (290) se reduce la:

$$\bar{n}_Q = \frac{\sum_1^P p\, \beta_{qp}\, a^p}{Q \sum_0^P \beta_{qp}\, a^p},$$

$\bar{n}$ este o funcție numai de a. Cînd b nu este neglijabil, atunci $Q=1$ și sistemul este mononuclear. Totuși, dacă b este neglijabil în domeniul cercetat, Q trebuie să fie mai mare decît unitatea, iar specia este numită homonucleară. Un caz simplu este cînd valorile lui $\bar{n}$ și p/q sînt constante. Aceasta apare cînd p este neglijabil și predomină fie o specie $B_Q A_P$, fie o serie $B_q A_{Nq}$ (unde N este constant). Cercetarea ecuației (291) arată că toate curbele F_0 $(\lg a)_{\mathbf{B}}$ coincid numai cînd $Q=1$, pentru un sistem mononuclear. Complecșii mercurului monovalent constituie exemple de complecși homonucleari cu grup central binuclear [101]. Un alt exemplu este sistemul $H_j V_{10} O_{28}^{(6-j)-}$ [89]

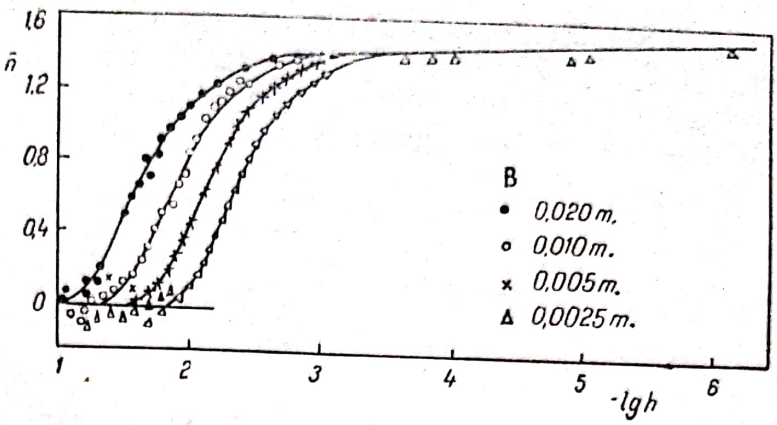


Fig. 2.30. Reprezentarea datelor $\bar{n}$ și $(\lg h)_B$ pentru condensarea ionului dioxovanadat la decavanadați. Curbele (calculate folosind valorile constantelor de hidroliză $\lg \varkappa_{10,14} = -6{,}75$, $\lg \varkappa_{10,15} = -10{,}35$, $\lg \varkappa_{10,16} = -16{,}15$) sînt paralele pentru $\bar{n} < 1{,}3$ și coincidente pentru $\bar{n} > 1{,}4$ [85].

(v. fig. 2.30). Funcția $Q\bar{n}_Q$ $(\lg a)$ corespunde funcției $\bar{n}$ $(\lg a)$ din sistemele mononucleare și deci constantele de stabilitate pot fi obținute [85] prin metodele date în 2.1.2.

b) *Complecși „core-links"*. Sistemele complecșilor polinucleari care dau curbe paralele ale funcțiilor $\bar{n}$ $(\lg a)_B$ sau $\lg F_0$ $(\lg a)_B$ au fost tratate de L. G. Sillén [77], [78] și F. J. Rossotti [85]. Astfel de sisteme pot fi analizate considerîndu-le ca o serie de complecși polinucleari formați între un grup central numit core (miez) și liganzi ipotetici (ce pot conține și grupul central) numiți links (verigă).

Distanța aproximativă

$$t = -\left(\frac{\partial \lg B}{\partial \lg a}\right)_{\bar{n}} \tag{337}$$

dintre curbele paralele $\bar{n}$ $(\lg a)_B$, de-a lungul axei a (v. fig. 2.31) poate fi găsită grafic. Curbele din figură pot fi făcute să coincidă reprezentînd datele ca funcție de

$$x = \lg B + t \lg a \tag{338}$$

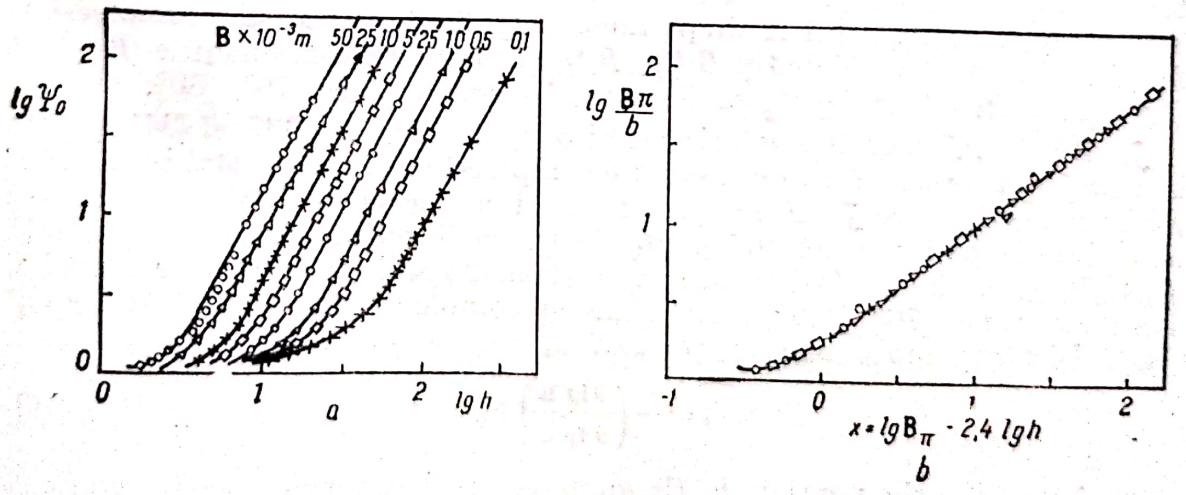


Fig. 2.31. Sistemul Bi III– OH–[74]:
a – curbele lg $(F_0 \lg h)_B$; *b* – curbele lg $(B\pi/b)$ ca funcție de x.

(v. fig. 2.31). Evaluarea valorilor integrate implică o mică eroare [76], [77], [89], [116], [117], [118], [119], [120], dar evaluarea precisă a valorilor neintegrate este și mai dificilă [85], [121]. Condițiile pentru ca $\bar{n}$ să fie o funcție numai de x pot fi găsite scriind ecuațiile (288), (290) și (338) în formele:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{1}^{Q}\sum_{1}^{P} p\,\beta_{qp}\,b^{q-1}\,a^{p}}{\sum_{1}^{Q}\sum_{0}^{P} q\,\beta_{qp}\,b^{q-1}\,a^{p}} \tag{339}$$

și

$$10^{x} = \mathbf{B}a^{t} = ba^{t}\sum_{1}^{Q}\sum_{0}^{P} q\,\beta_{qp}b^{q-1}a^{p}. \tag{340}$$

Cînd b nu este neglijabil în comparație cu $\mathbf{B}$, $\bar{n}$ va fi o funcție numai de x, dacă ecuațiile (339) și (340) sînt serii de puteri în variabila ba^{t} și dacă

$$t = \frac{p}{q-1}. \tag{341}$$

Complecșii pot fi deci reprezentați ca niște compuși $B(A_{st}B_{s})_{l}$ formați dintr-un miez B și l verigi $A_{st}B_{s}$, unde s este cel mai mic întreg [85], astfel ca produsul st să fie de asemenea întreg, iar l poate avea o serie de valori întregi pînă la maximum L.

Numărul mediu de liganzi legați la fiecare grup central are o valoare maximă de

$$\lim_{a\to\infty}\bar{n} = \frac{L\,st}{1+Ls}, \tag{342}$$

care tinde către t cînd L tinde către infinit. Această relație permite verificarea valorii lui t obținută cu ecuația (337).

Cînd b este neglijabil în comparație cu $\mathbf{B}$ în domeniul studiat, un tratament analog arată că $\bar{n}$ va fi o funcție de x dacă complecșii core-links sînt formați cu ligandul A drept miez [78]. Tratarea acestor complecși se face la fel ca pentru cei de tip $B(A_{st}B_{s})_{l}$, iar condițiile ca funcțiile $(\mathbf{B}-b)/\mathbf{A}$ $(\lg b)_{\mathbf{B}}$ sau $(\mathbf{B}-b)/\mathbf{A}$ $(\lg b)_{\mathbf{A}}$ să fie paralele, sînt analoge [78], [80].

J. Bjerrum [97] a găsit o relație referitoare la ecuațiile (337) și (341) pentru sistemele presupuse că au unul sau doi complecși polinucleari stabili. Relația sa a fost extinsă de J. Faucherre și colaboratorii [98]. Este clar că orice specie polinucleară unică $B_{Q}A_{P}$ poate fi scrisă în forma core-links $B(A_{st}B_{s})_{L}$. Astfel au fost tratați în acest mod o serie de hidroxo-compuși ai ionilor metalici [76], [117], [119], [122] și complecși din sistemul $Ag-S_2O_3^{2-}$ [80]. Distanța aproximativă pe axa a,

$$t = -\left(\frac{\partial \lg \mathbf{B}}{\partial \lg a}\right)F_{o} \tag{343}$$

a unui set de curbe paralele F_{0} $(\lg a)_{\mathbf{B}}$ poate fi de asemenea găsită grafic și curbele pot fi făcute să coincidă folosind ecuația (338) (v. fig. 2.31). Condi-

ţiile ca lg F_o să fie o funcţie de x sînt ca ecuaţiile (291) şi (340) să fie serii de puteri ale variabilei ba^l şi ca ecuaţia (341) să fie valabilă [78]. Atunci, formula complecşilor este din nou $B\,(A_{st}B_s)_l$. Acest procedeu a fost aplicat la produşii de hidroliză ai Fe III [83], In [117], Bi [88], U IV [119] Zn [89] Hg II, Cd [123], [124].

Drept exemplu, s-a ales studiul unui complex unic de tip B_QA_P din datele $\bar{n}$, $(\lg a)_{\mathbf{B}}$ şi lg F_0, $(\lg a)_{\mathbf{B}}$. Funcţiile individuale $\bar{n}\,(\lg a)_{\mathbf{B}}$ pot fi comparate [85] cu curbele normalizate $\bar{n}\,(\lg a)_{QP}$. Pentru un complex unic B_QA_P, ecuaţiile (286) şi (288) devin:

$$\mathbf{B}=b+Q\beta_{QP}b^Qa^q=b\,(1+\theta) \tag{344}$$

şi

$$\mathbf{B}\bar{n}=P\beta_{QP}b^Qa^q=\frac{P}{Q}b\,\theta, \tag{345}$$

în care θ este o variabilă auxiliară convenabilă, definită prin

$$\theta=Q\beta_{QP}b^{Q-1}a^P. \tag{346}$$

Combinînd ecuaţiile (344) şi (345), rezultă:

$$\bar{n}=\frac{P\theta}{Q(1+\theta)}. \tag{347}$$

Variabila normalizată a este definită de:

$$\lg a=\frac{1}{P}\lg Q\beta_{QP}+\frac{Q-1}{P}\lg\mathbf{B}+\lg a, \tag{348}$$

de unde, prin combinare cu ecuaţiile (344), (345) şi (348),

$$\lg a=\frac{1}{P}\lg\theta+\frac{Q-1}{P}\lg(1+\theta). \tag{349}$$

Funcţia normalizată $\bar{n}(\lg a)_{QP}$ poate fi deci calculată utilizînd ecuaţiile (347) şi (349). Aşa cum s-a arătat [78], [85], [120], valorile lui P şi Q pot fi obţinute din datele $\bar{n}\,(\lg a)_{\mathbf{B}}$. Combinînd ecuaţiile (344) şi (345)

$$b=\frac{\mathbf{B}(P-Q\bar{n})}{P} \tag{350}$$

şi eliminînd pe b din ecuaţia (344), rezultă:

$$\lg\frac{\bar{n}}{(P-Q\bar{n})^Q}=\lg\beta_{QP}-(Q-1)\lg P+(Q-1)\lg\mathbf{B}+P\lg a, \tag{351}$$

de unde:

$$\left(\frac{\partial\lg\mathbf{B}}{\partial\lg a}\right)_{\bar{n}}=\frac{P}{1-Q} \tag{352}$$

Scanned with OKEN Scanner

și

$$\lim_{a\to 0}\left(\frac{\partial \lg \bar{n}}{\partial \lg a}\right)_{\mathbf{B}} = P, \tag{353}$$

conform ecuațiilor (337) și (341). Mai mult, din ecuația (347):

$$\lim_{a\to\infty} \bar{n} = \frac{P}{Q}\cdot \tag{354}$$

Cînd curba normalizată $\bar{n}\,(\lg a)_{QP}$ se suprapune pe curba experimentală $\bar{n}\,(\lg a)_{\mathbf{B}}$, valoarea lui β_{QP} se obține utilizînd ecuația (349). La valori mici ale lui $\bar{n}$, pantele curbelor normalizate sînt determinate mai ales de parametrul P. Această metodă a fost utilizată la identificarea ionilor $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ [85], $HV_2O_7^{3-}$ [86], [125], [126] și pentru determinarea constantelor lor de stabilitate.

Valoarea lui β_{QP} poate fi obținută din reprezentarea dreptei $\lg [\bar{n}/(P-Q\bar{n})^Q]$ către $[(Q-1)\lg \mathbf{B} + P \lg a)]$ [120], conform ecuației (351). Dacă s-au utilizat valori corecte ale lui P și Q, toate datele se așternpe o dreaptă cu panta egală cu unitatea și intersecția $\lg \beta_{QP} - (Q-1)\lg P$ (v. fig. 2.32). Datele $\lg F_0\,(\lg a)_{\mathbf{B}}$ pot fi tratate analog, utilizînd suprapunerea curbelor, reprezentarea liniară sau calculul direct. De exemplu, curbele normalizate $\lg F_0\,(\lg a)_{QP}$ pot fi calculate utilizînd ecuațiile (344) și (349). Valorile lui P și Q pot fi obținute din aceste date [78], [88], utilizînd relațiile:

$$\left(\frac{\partial \lg \mathbf{B}}{\partial \lg a}\right)_{F_0} = \frac{P}{1-Q}, \tag{355}$$

conform ecuațiilor (341) și (343) și

$$\lim_{a\to\infty}\left(\frac{\partial \lg F_0}{\partial \lg a}\right)_{\mathbf{B}} = \frac{P}{Q}, \tag{356}$$

care rezultă din ecuația (344). Verificarea raportului P/Q poate fi făcută cu ecuația (299).

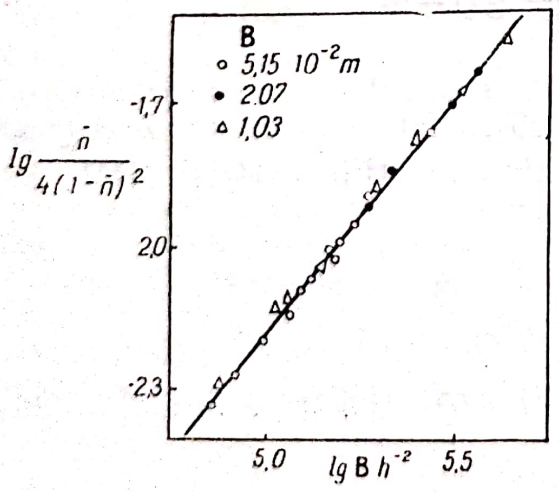


Fig. 2.32. Dependența $\lg \bar{n}/4\,(1-\bar{n})^2 - \lg \mathbf{B}h^{-2}$ pentru hidroliza ionului oxovanadic IV. Linia dreaptă corespunde ecuației (351) cu $Q=P=2$ [120].

Unele grupuri de complecși care pot fi formal considerați ca specii core-links, pot fi tratați într-un mod mai simplu. De exemplu, seriile de complecși B_qA_P în care q este variabil, iar P constant, așa cum este $Ag_q I^{(q-1)+}$ [111]. Dacă B este monomerul nedisociat, iar A ionul hidroxil, această formulare reprezintă de asemenea o serie de poliacizi cu aceeași sarcină. În acest caz special, ecuația (288) poate

fi rearanjată:

$$\frac{\mathbf{B}-b}{a^P}=\sum_1^Q q\,\beta_{qP}b^q \tag{357}$$

și

$$\frac{\mathbf{B}\bar{n}}{Pa^P}=\sum_1^Q \beta_{qP}b^q. \tag{358}$$

Constantele de stabilitate pot fi obținute din datele **B**, **A**, b și a cu ecuația (357), utilizînd metodele din 2.1.2. Dacă sînt cunoscute numai valorile **B**, **A** și a, partea stîngă a ecuației (358) poate fi calculată direct și seria de puteri rezolvată, iar b obținut folosind metodele prezentate anterior.

O metodă alternativă de calcul a lui b a fost sugerată de L. G. S i l l é n [84]. Din ecuațiile (357) și (358) se observă că $\bar{n}$ tinde către o limită

$$\lim_{\mathbf{B}\to\infty}(\bar{n})_b=\bar{n}_{lim}=\frac{P\sum_1^Q \beta_{qP}b^q}{\sum_1^Q q\,\beta_{qP}b^q}, \tag{359}$$

cînd **B** crește, la o valoare constantă a lui b. Multiplicînd ecuația (357) cu ecuația (359) și combinînd-o cu ecuația (358) rezultă:

$$\bar{n}=\bar{n}_{lim}-\frac{b\bar{n}_{lim}}{\mathbf{B}}, \tag{360}$$

unde $\bar{n}_{lim}$ și $b\bar{n}_{lim}$ sînt funcții numai de b. Valorile lui b pot fi obținute utilizînd o diagramă auxiliară $\bar{n}\,(\mathbf{B}\bar{n}/Pa^P)_{\mathbf{B}}$. Deoarece b este constant cînd $\mathbf{B}\bar{n}/Pa^P$ este constant [v. (358)] rezultă serii de valori ale $\bar{n}\,(\mathbf{B})_b$. Se reprezintă $\bar{n}\,(1/\mathbf{B})_b$ care este liniară dacă complexul este într-adevăr B_qA_P din fiecare valoare b se poate obține complexul respectiv, folosind ecuația (360).

Cînd complecșii B_qA_P se formează împreună cu speciile B_q,

$$\mathbf{B}=\sum_1^Q q\,\beta_{q0}b^q+a^P\sum_1^Q q\,\beta_{qP}b^q=\Phi_0+\Phi_1a^P, \tag{361}$$

unde Φ_0 și Φ_1 sînt funcții de b. Deci, Φ_0 și Φ_1 pot fi obținute ca intersecții și pante ale reprezentărilor liniare $\mathbf{B}\,(a^P)_b$. Deoarece ecuația (358) este încă valabilă, b va fi constant cînd $\mathbf{B}\bar{n}/Pa^P$ este constant și **B** poate fi reprezentat către a^P pentru un număr constant de valori ale lui b, care nu au putut fi determinate experimental. Totuși, din ecuațiile (358) și (361) rezultă că:

$$\ln b=\int\frac{1}{\Phi_1}\,\mathrm{d}\,\frac{\mathbf{B}\bar{n}}{Pa^P}+\text{const.} \tag{362}$$

Valorile corespunzătoare ale lui b pot fi deci calculate utilizînd ecuația (362) dacă b este cunoscut în asemenea soluții (de exemplu, unde sistemul este mononuclear). Alternativ, b poate fi calculat utilizînd metodele date în 2.3.1.1. O dată ce funcțiile $\Phi_0(b)$ și $\Phi_1(b)$ au fost determinate, valorile constantelor de stabilitate pot fi obținute [87].

Scanned with OKEN Scanner

Seriile de complecși B_qA_{Nq} unde N este un număr întreg constant, pot fi tratate cu ușurință. Coexistența acestor specii poate fi semnalată [78], deoarece:

$$\lim_{a\to\infty}\bar{n}=-\lim_{\bar{n}\to 0}\left(\frac{\partial \lg \mathbf{B}}{\partial \lg a}\right)_{\bar{n}\mathbf{B}}=N$$

și

$$\lim_{a\to 0}\bar{n}=\lim_{\bar{n}\to N}\left(\frac{\partial \lg \mathbf{B}}{\partial \lg a}\right)_{\bar{n}\mathbf{B}}=0.$$

În acest caz, ecuațiile (288) și (290) se reduc la:

$$\mathbf{B}=b+\sum_{1}^{Q} q\,\beta_{q,\,Nq}\,b^q a^{Nq} \tag{363}$$

și

$$\mathbf{B}\bar{n}=N\sum_{1}^{Q} q\,\beta_{q,\,Nq}\,b^q a^{Nq}, \tag{364}$$

de unde

$$b=\frac{\mathbf{B}(N-\bar{n})}{N}. \tag{365}$$

Substituind ecuația (365) în (364) rezultă:

$$\frac{B\bar{n}}{N}=\sum_{1}^{Q} q\,\beta_{q,\,Nq}\left[\frac{\mathbf{B}(N-\bar{n})\,a^N}{N}\right]^q. \tag{366}$$

Deci, $\mathbf{B}\bar{n}/N$ este o funcție de $\mathbf{B}(N-\bar{n})\,a^N/N$ cînd complexul este într-adevăr B_qA_{Nq}, iar constantele de stabilitate $\beta_{q,\,Nq}$ pot fi obținute din ecuația (366) prin metodele date în capitolul 2.1.2 [114], [100].

c) *Sisteme cu punct de intersecție.* Pentru anumite sisteme de complecși este posibil ca toate funcțiile $\bar{n}\,(\lg a)_B$ să se intersecteze într-un punct. Combinînd ecuațiile (316), (317), (318) și (319) rezultă:

$$\bar{n}=\frac{\sum_{1}^{Q} B_q\bar{n}_q}{\sum_{1}^{Q} B_q}=\frac{\sum_{1}^{Q} q\,b^q f_q\bar{n}_q}{\sum_{1}^{Q} q\,b^q f_q} \tag{367}$$

în care termenii f_q și $\bar{n}_q$ sînt funcții de a. Dacă toate curbele $\bar{n}\,(\lg a)_B$ se intersectează într-un singur punct de coordonate $(\bar{n}^*, a^*)$, în acest punct $\bar{n}$ trebuie să fie independent de b. Cînd q are numai două valori Q și Q' din ecuația (367) rezultă că punctul de intersecție va fi acolo unde $\bar{n}^*=n_Q=n_{Q'}$. Totuși, dacă q are mai mult de două valori (Q și Q'), adică sînt mai mult de două specii coexistente, funcțiile $\bar{n}\,(\lg a)_B$ nu se intersectează cu precizie în același punct. În unele cazuri, domeniul valorilor lui a în care se inter-

sectează mai multe curbe de tip $\bar{n}$ (lg a)$_B$ poate fi atît de mic încît practic să apară un singur punct de intersecție. Semnul funcției ($\partial \bar{n}/\partial$ lg **B**)$_a$ se schimbă în punctul ($\bar{n}$, a); aici $\bar{r}$ are o valoare extremă [v. (307)], un minim corespunzător unui grad maxim de condensare.

Au fost găsite puncte de intersecție ale funcțiilor $\bar{n}$ (lg a)$_B$ pentru o serie de poliacizi, ca de exemplu: germanați [127], vanadați [128], [129], borați [130] și carboxilați [87]. Cu toate acestea găsirea punctelor de intersecție reale (care indică echilibrul a două specii), deosebirea lor de cele false, este o problemă delicată din punct de vedere experimental.

De aceea, G. C a r p è n i [129] preferă în locul funcției $\bar{n}$ (lg a)$_B$ o funcție ușor accesibilă experimental, și anume *gradul de neutralizare* — lg h. Prin titrarea electrometrică a soluțiilor cu diferite concentrații ale grupării centrale B cu o bază tare (ce conține ligandul A), se obține o rețea de curbe de titrare ce se intersectează într-un punct. Deoarece variabila este concentrația ionilor de hidrogen (aceeași pentru toate soluțiile în punctul de intersecție al curbelor de titrare), aceasta a fost numit punct isohidric. Coordonatele punctului isohidric depind de o serie de factori experimentali ca: natura speciei B, concentrația $_B$, temperatura și tăria ionică.

Utilizînd o tehnică experimentală simplă și precisă, G. C a r p è n i a găsit punctele isohidrice pentru o serie de sisteme ca: germanați [131], borați [132], molibdați, acetați, ftalați [133] etc. Punctul isohidric reprezintă criteriul experimental cel mai direct și ușor de pus în evidență pentru a demonstra existența, echilibrul a două forme preponderente policondensate sau asociate (B_QA_n și $B_{Q'}A_n$). Corespondența cu funcțiile $\bar{n}$ (lg a)$_B$ se poate remarca din figura 2.33, a, b în care s-au reprezentat funcțiile $\bar{n}$ (lg a)$_B$ (v. fig. 2.33, a) și funcțiile (**B**/[B_qA_p]—lg h (v. fig. 2.33, b) pentru sistemul de borați [132].

Din punct de vedere cantitativ, punctul isohidric indică echivalența stoichiometrică a compușilor condensați sau asociați. Cunoașterea abscisei punctului isohidric permite găsirea imediată a sarcinii grupării centrale B și a numărului p de liganzi A. Mai mult, considerînd că în domeniul respectiv de concentrație se găsesc numai cele două forme în echilibru, pot fi calculate valorile aproximative ale constantelor de stabilitate ale speciilor în echilibru [134].

Dacă b nu este neglijabil în domeniul studiat, una din cele două valori ale lui q într-un sistem cu punct de intersecție trebuie să fie egală cu unitatea, iar speciile mononucleare BA_n și Q-nucleare B_QA_P să fie în echilibru [87], [121]. Existența unei specii mononucleare este adesea detectabilă din studiul funcției $\bar{n}$ (lg a)$_B$, care este independentă de **B** sub o valoare limită a acestuia. Constantele de stabilitate ale speciilor mononucleare pot fi obținute din funcția limită $\bar{n}_1$ (lg a) prin metodele date în 2.1.2. Cînd cu specia mononucleară coexistă un singur complex polinuclear B_QA_P, atunci:

$$\bar{n}^* = n_Q = \frac{P}{Q}$$

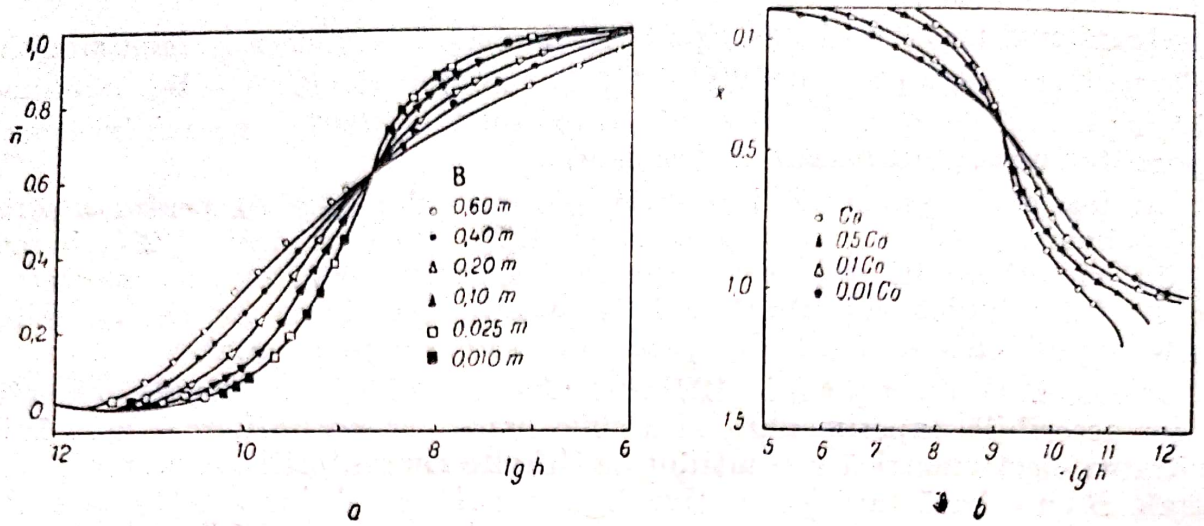


Fig. 2.33. Condensarea boraților:
a — intersecția curbelor $\bar{n}(\lg h)_{\mathbf{B}}$ la punctul 0,6 [9] *b* — intersecția curbelor *gradul de neutralizare* — lg *h* [132].

și complexul B_QA_P poate fi ușor identificat [90]. Dacă împreună cu specia mononucleară coexistă două specii Q-nucleare, B_QA_p și $B_QA_{p'}$, atunci:

$$\frac{p}{Q} \leqslant \bar{n}^* \leqslant \frac{p'}{Q}$$

și valoarea precisă a lui $\bar{n}$ depinde de stabilitățile relative ale celor două specii [87].

În general, cel mai utilizat procedeu este de a calcula valorile lui $\bar{q}_\pi$ și $\bar{p}^\pi$ folosind ecuațiile (323) și (324) și de a încerca identificarea speciilor din aceste valori [87], [90]. Dacă punctul de intersecție este real, valorile lui $\bar{q}^\pi$ vor fi toate egale cu Q, iar dacă punctul de intersecție este aparent ele vor fi variabile.

— *Curbe normalizate* $lg\ \mathfrak{B}\ (lg\ a)_{\bar{n},R}$. Considerînd că nu există mai mult de trei complecși, natura lor poate fi confirmată și constantele de stabilitate determinate prin metoda lui L. G. S i l l é n [115] de a compara datele experimentale lg **B**, $(\lg a)_{\bar{n}}$ cu curbele normalizate. Este necesar să se calculeze curbele normalizate pentru toate combinațiile posibile ale speciilor ce pot fi prezentate în sistem, așa cum s-a dedus din valorile lui n^*, $\bar{q}_\pi$ și $\bar{p}_\pi$.

Pentru un sistem în care coexistă doi complecși mononucleari BA, BA_2 și unul polinuclear B_QA_P,

$$\mathbf{B} = b + \beta_{11}ba + \beta_{12}ba^2 + Q\beta_{QP}b^Qa^P$$

și

$$\mathbf{B}\bar{n} = \beta_{11}ba + 2\,\beta_{12}ba^2 + P\beta_{QP}b^Qa^P.$$

Aceste expresii pot fi normalizate [110], [115]

$$\mathfrak{B} = b + ba + R\,ba^2 + Q\,b^Qa^P \qquad (368)$$

$$\mathfrak{B}\,\bar{n} = ba + 2\,R\,ba^2 + Pb^Qa^P \qquad (369)$$

unde

$$\lg \mathfrak{a} = \lg \beta_{11} + \lg a \tag{370}$$

$$\lg R = \lg \beta_{12} - 2 \lg \beta_{11} \tag{371}$$

și

$$\lg \mathfrak{B} - \lg \mathbf{B} = \lg \mathfrak{b} - \lg b = \frac{1}{Q-1} (\lg \beta_{QP} - P \lg \beta_{11}). \tag{372}$$

Variabila normalizată $\mathfrak{b}$ poate fi eliminată din ecuațiile (368) și (369):

$$(Q-1) \lg \mathfrak{B} = \lg [\bar{n}(1+\mathfrak{a}+R\mathfrak{a}^2) - (\mathfrak{a}+2R\mathfrak{a}^2)] - Q \lg (P-Q\bar{n}) + \\ + (Q-1) \lg P + (P-Q)\mathfrak{a} + (P-2Q) R\mathfrak{a}^2 - P \lg \mathfrak{a}, \tag{373}$$

din care curbele normalizate $\lg \mathfrak{B}\ (\lg \mathfrak{a})_{\bar{n}, R}$ pot fi calculate pentru combinația presupusă a lui P și Q și pentru valorile convenabile ale lui $\bar{n}$. Parametrul R, care este definit prin ecuația (371), poate fi cunoscut dacă s-au obținut valorile β_{11} și β_{12}. Altfel, curbele normalizate trebuie de asemenea calculate pentru diferite valori ale lui R.

Funcția experimentală $\lg \mathbf{B}\ (\lg a)_{\bar{n}}$ poate fi obținută prin interpolare din curbele $\bar{n}\ (\lg a)_{\mathbf{B}}$. Dintre curbele din figura 2.34, calculate pentru diferite valori ale lui R, interesează numai cea liniară, paralelă cu ordonata, deoarece ea corespunde punctului de intersecție. În situația celei mai bune suprapuneri, constantele de stabilitate sînt obținute utilizînd ecuațiile (370), (371) și (372). Erorile maxime posibile sînt date de mișcarea maximă permisă a curbelor normalizate și experimentale paralele cu ordonata și abscisa și variația maximă permisă a parametrului R. Acest tratament devine evident, de exemplu, pentru $HB_5O_9^{2-}$ [90] și pentru $Si_4O_6(OH)_6^{2-}$ [110].

Speciile B, A și BA sînt coexistente cu dimerii carboxilici B_2A și B_2A_2 în numeroase sisteme ale acizilor grași [87]. În acest caz,

$$\mathbf{B} = b + \beta_{11} ba + 2\beta_{21} b^2 a + 2\beta_{22} b^2 a^2$$

și

$$\mathbf{B}\bar{n} = \beta_{11} ba + \beta_{21} b^2 a + 2\beta_{22} b^2 a^2,$$

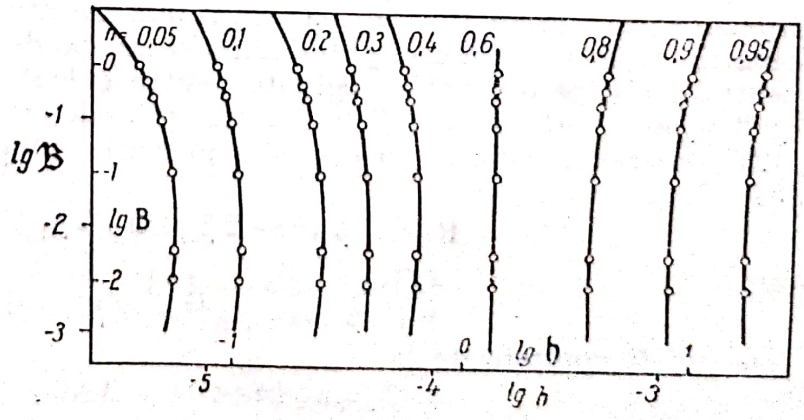


Fig. 2.34. Reprezentarea grafică a datelor $\lg \mathbf{B}$, $(\lg h)_{\bar{n}}$ pentru un sistem protonic și suprapunerea lor pe curbele normalizate $\lg \mathfrak{B}\ (\lg \mathfrak{h})_{\bar{n}, R}$ calculate cu ecuația 379 și $R=0{,}18$ [87]

care pot fi normalizate,

$$\mathfrak{B} = b + ba + 2\,b^2a + 2\,Rb^2a^2 \tag{374}$$

și

$$\mathfrak{B}\,\bar{n} = ba + b^2a + 2\,Rb^2a^2, \tag{375}$$

în care

$$\lg a = \lg \beta_{11} + \lg a \tag{376}$$

$$\lg \mathfrak{B} - \lg \mathbf{B} = \lg b - \lg b = \lg \beta_{21} - \lg \beta_{11} \tag{377}$$

și

$$\lg R = \lg \beta_{22} - \lg \beta_{11} - \lg \beta_{21}. \tag{378}$$

Eliminînd pe b din ecuațiile (374) și (375) rezultă:

$$\mathcal{B} = \frac{[a - (1+a)\,\bar{n}]\,[a\,(1-2\,R) - 1]}{a\,[2\,\bar{n}\,(1+Ra) - 1\,(1+2\,Ra)]}, \tag{379}$$

ecuație care poate fi utilizată la calcularea curbelor normalizate $\lg \mathfrak{B}\,(\lg a)_{\bar{n},R}$ (v. fig. 2.34). În acest caz, este posibil să se calculeze valoarea lui R din valoarea $\bar{n}^*$. Combinînd ecuațiile (317), (318), (374) și (375), rezultă:

$$\bar{n}_1 = \frac{a}{1+a} \quad \text{și} \quad \bar{n}_2 = \frac{1+2\,Ra}{2\,(1+Ra)}. \tag{380}$$

Cînd $\bar{n}^* = \bar{n}_1 = \bar{n}_2$, rearanjarea ecuației (380) duce la:

$$R = \frac{2n^* - 1}{2\,\bar{n}^*}. \tag{381}$$

Cînd $\bar{n}^*$ nu este cunoscut cu precizie, este necesar să se calculeze curbele normalizate pentru un domeniu de valori ale lui R. În situația celei mai bune coincidențe, valorile constantelor de stabilitate sînt date de ecuațiile (376), (377) și (378). Ecuații analoge au fost date pentru un număr de alte combinații ale acestor specii [85], [90].

În același mod se poate trata cazul cînd coexistă trei complecși cu grade diferite de condensare, adică atunci cînd punctul de intersecție este aparent. Ecuații normalizate analoge ecuațiilor (368) și (369) sau (374) și (375) pot fi stabilite și tratate așa cum s-a arătat mai înainte. Totuși, deoarece aceste ecuații conțin pe b la trei puteri diferite în loc de două, eliminarea lui b pentru a obține o ecuație explicită pentru calculul funcțiilor normalizate $\lg \mathfrak{B}\,(\lg a)_{\bar{n},R}$ este mai dificilă. Două procedee alternative [89], [115], [121] ilustrează sistemul în care sînt formați complecșii BA, B_2A și B_3A_2 [87]. În acest caz,

$$\mathbf{B} = b + \beta_{11}ba + 2\,\beta_{21}b^2a + 3\,\beta_{32}b^3a^2$$

și

$$\mathbf{B}\bar{n} = \beta_{11}ba + \beta_{21}b^2a + 2\,\beta_{32}b^3a^2,$$

care pot fi normalizate la

$$\mathfrak{B} = b + ba + 2\,b^2a + 3\,Rb^3a^2 \tag{382}$$

și

$$\mathfrak{B}\,\bar{n} = ba + b^2a + 2\,Rb^3a^2. \tag{383}$$

Eliminînd $\mathfrak{B}$ din ecuațiile (382) și (383) rezultă o ecuație patratică:

$$(3\,\bar{n} - 2)\,Rb^2a^2 + 2\,ba\bar{n} + (1+a)\,\bar{n} - a = 0, \tag{384}$$

care poate fi rezolvată pentru b după introducerea unor valori numerice potrivite pentru a, $\bar{n}$ și R. Funcțiile $\lg \mathfrak{B}\ (\lg a)_{\bar{n},R}$ pot fi calculate folosind ecuația (382). Alternativ, R poate fi eliminat din ecuațiile (382) și (383) pentru a se obține:

$$\mathfrak{B}\,(2 - 3\,\bar{n}) = 2\,b - ba + b^2a, \tag{385}$$

din care $\lg \mathfrak{B}\ (2—3\ \bar{n})$ poate fi calculat ca o funcție de $\lg b$ pentru un număr de valori ale lui a combinînd ecuațiile (383) și (385)

$$\bar{n} = \frac{2}{3} - \frac{2 - a + ba}{3\,(1 + a + 2\,ba + 3\,Rb^2a^2)},$$

din care pot fi calculate funcțiile auxiliare $\bar{n}\ (\lg b)_{a,R}$. Curbele normalizate necesare $\lg \mathfrak{B}\ (\lg a)_{\bar{n},R}$ pot fi construite cu valorile corespunzătoare ale variabilelor din diagramele auxiliare.

Cînd coexistă mai mult de trei complecși, poate fi posibil să se construiască curbele normalizate $\lg \mathfrak{B}\ (\lg a)_{\bar{n},R}$ pentru compararea cu datele experimentale $\lg \mathbf{B}$, $(\lg a)_{\bar{n}}$ într-un domeniu limitat al valorilor $\mathbf{B}$ sau $\bar{n}$ în care numai trei complecși sînt prezenți. Alternativ, dacă este posibil să se scadă termenii mononucleari (v. 2.1.2), poate fi posibil să se analizeze datele $\lg \mathbf{B}_\pi$, $(\lg a)_{\bar{n}_\pi}$. O dată ce sînt cunoscute unele constante de stabilitate, chiar și cu aproximație, pot fi folosite metode de obținere a tuturor constantelor de stabilitate.

— *Curbe normalizate* $\lg \mathfrak{B}\ (\lg \bar{n})_Q$. Uneori, cînd valorile lui $\bar{n}$ și $\bar{n}_1$ sînt cunoscute precis, este posibil să se obțină funcția $\bar{n}_Q\ (\lg a)$ din datele experimentale $\bar{n}$ și $(\lg a)_{\mathbf{B}}$ pentru sistemele de specii mononucleare și Q-nucleare, în care coexistă mai mult de trei complecși [84]. În acest caz, constantele de stabilitate ale speciilor B_QA_p pot fi determinate prin metodele date în 2.1.2. Eliminarea lui b din ecuațiile (325) și (326) duce la

$$\lg \mathbf{B} + \frac{1}{Q-1} \lg Q \frac{f_Q}{f_1^Q} = \frac{1}{Q-1} \lg \frac{\bar{n}_1 - \bar{n}}{\bar{n}_1 - \bar{n}_Q} - \frac{Q}{Q-1} \lg \frac{\bar{n} - \bar{n}_Q}{\bar{n}_1 - \bar{n}_Q},$$

care poate fi normalizată

$$\lg \mathfrak{B} = \frac{1}{Q-1} \lg \bar{n} - \frac{Q}{Q-1} \lg (1 - \bar{n}), \tag{386}$$

în care

$$\lg \mathfrak{B} = \lg \mathbf{B} + \frac{1}{Q-1} \lg Q \frac{f_Q}{f_1^Q} \tag{387}$$

și

$$\lg \bar{n} = \lg (\bar{n}_1 - \bar{n}) - \lg (\bar{n}_1 - \bar{n}_Q). \tag{388}$$

Curbele normalizate $\lg \mathcal{B}\ (\lg \bar{n})_Q$ pot fi calculate utilizînd ecuația (386). Datele experimentale pentru $\lg \mathbf{B}$ sînt reprezentate în funcție de $\lg (\bar{n}_1 - \bar{n})$ pentru o valoare constantă a lui a și se mișcă această curbă pînă la cea mai bună coincidență (v. fig.2.35). Deoarece $\bar{n}_1$, $\bar{n}_Q$, f_1 și f_Q sînt constante pentru o valoare dată a lui a, valoarea lui Qf_Q/f_1^Q se obține utilizînd ecuația (387), iar valoarea diferenței $\bar{n}_1 - \bar{n}_Q$ folosind ecuația (388). Poate fi încercat dacă valorile sînt concordante, deoarece din ecuațiile (317) și (319) reiese că

$$\frac{\mathrm{d} \lg f_1^Q/Qf_Q}{\mathrm{d} \lg a} = Q\,(\bar{n} - \bar{n}_Q).$$

Valorile lui $\bar{n}_Q$ pot fi calculate din diferența $\bar{n}_1 - \bar{n}_Q$, deoarece $\bar{n}_1$ este cunoscut. Acest procedeu a fost aplicat la sisteme de polivanadați [85] și polisilicați [110].

2.3.2.3. **Alte sisteme polinucleare.** Unele sisteme par a fi ceva mai complicate decît cele descrise pînă acum. Funcțiile $\bar{n}\ (\lg a)_{\mathbf{B}}$ sau $\lg F_0\,(\lg a)_{\mathbf{B}}$ pot fi paralele dar nu echidistante, sau paralele numai într-un domeniu sau chiar neparalele. Prin metodele din 2.3.2.2. se identifică de obicei un complex polinuclear predominant sau o serie de specii predominante. Rămîne însă să se identifice speciile minore prezente, să se determine constantele lor de stabilitate și să se rafineze valorile acestora.

a) *Un complex polinuclear predominant coexistent cu specii mononucleare.* În domeniul în care B_QA_P este complexul predominant format, funcțiile $\bar{n}\ (\lg a)_{\mathbf{B}}$ și $\lg F_0\ (\lg a)_{\mathbf{B}}$ sînt paralele. Totuși, dacă $\mathbf{B}$ descrește și proporția produșilor mononucleari crește, curbele converg către o funcție limită (peretele mononuclear a lui G. Biedermann și L. Sillén) [122]. Tranziția de la un sistem esențial polinuclear la un sistem predominant mononuclear apare adesea la o variație de sute sau mii de ori a lui $\mathbf{B}$. Constantele de stabilitate pentru speciile mononucleare și polinucleare pot fi uneori determinate independent [83], [88] și rafinate, dacă este necesar, prin aproximări succesive. Totuși, adesea este imposibil să se determine independent aceste constante.

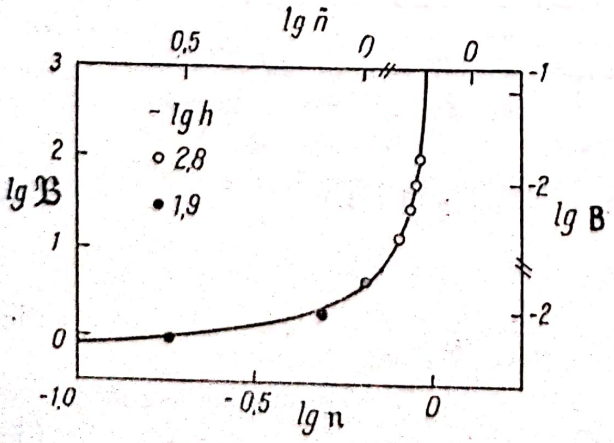


Fig. 2.35. Dependența $\lg \mathbf{B}$—$\lg n$ la două valori $\lg h$ și coincidența cu curba normalizată $\lg \mathfrak{B}(\lg \bar{n})$ din ecuația (386) la $Q=10$ pentru sistemul proton — vanadat [85].

Un procedeu simplu poate fi folosit cînd, de exemplu, B_2A_2 este format cu o mică cantitate de BA. În acest caz:

$$\mathbf{B}=b+\beta_{11}ba+2\,\beta_{22}b^2a^2 \tag{389}$$

și

$$\mathbf{B}\bar{n}=\beta_{11}ba+2\,\beta_{22}b^2a^2, \tag{390}$$

de unde

$$b=\mathbf{B}\,(1-\bar{n}). \tag{391}$$

Valorile β_{11} și β_{22} pot fi obținute [88] din funcția liniară:

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})\,a}=\beta_{11}+2\,\beta_{22}\,\mathbf{B}\,(1-\bar{n})\,a \tag{392}$$

care se obține prin substituirea ecuației (391) în (390). Alternativ, poate fi calculat și β_{11} [120] din ecuația (392), considerînd că β_{22} poate fi determinat prin metodele date în 2.3.2.2, *b*. Curbele $\bar{n}\ (\lg a)_{\mathbf{B}}$ pot fi deci calculate folosind ecuația (392) rearanjată în forma

$$\lg a=\lg\frac{2\,\bar{n}}{1-\bar{n}}-\lg\left[\beta_{11}+(\beta_{11}^2+8\,\mathbf{B}\,\bar{n}\,\beta_{22})^{1/2}\right],$$

iar valoare lui β_{11}, rafinată prin aproximări succesive.

Dacă există suficiente date, speciile pot fi identificate cel mai bine și constantele lor de stabilitate determinate prin metoda lui L. G. Sillén [115] de comparare a curbelor normalizate $\lg \mathcal{B}\,(\lg a)_{\bar{n},R}$ sau $\lg \mathcal{B}\,(\lg a)_{F_0,R}$ a căror construcție și folosire a fost descrisă în 2.3.2.2, *c*. Cînd complecșii formați sînt BA, BA_2 și B_QA_P, ecuațiile (368) și (372) sînt încă valabile, așa că, rearanjîndu-le, rezultă:

$$F_0=1+a+Ra^2+Qb^{Q-1}a^P \tag{393}$$

și

$$\mathfrak{B}=F_0b. \tag{394}$$

Ecuația (393) poate fi rezolvată în *b* pentru diferite valori ale lui F_0 și *a* și pentru valori particulare ale lui P, Q și R. Valorile corespunzătoare ale lui F_0 și *b* sînt deci introduse în ecuația (394), astfel că pot fi construite curbele normalizate $\lg \mathfrak{B}\ (\lg a)_{F_0,P,Q,R}$. Cînd reprezentările datelor experimentale $\lg \mathbf{B}$, $(\lg a)_{F_0}$ se suprapun foarte bine pe curbele normalizate, valorile constantelor de stabilitate sînt date de ecuațiile (370), (371) și (372).

b) *Specii polinucleare coexistente*. Este posibil să se identifice și să se determine constantele de stabilitate ale unui singur complex B_QA_P format cu o serie de specii B_qA_p printr-o extindere a metodei lui F. J. C. Rossotti dată pentru o singură specie (v. 2.3.2.2, *b*). H. Kakihana și L. G. Sillén [121] au arătat că este posibil să se identifice în același timp speciile secundare B_qA_p în prezența unui complex predominant cunoscut B_QA_P

într-un mod similar. În ultimul sistem, concentrația ligandului legat în complex este:

$$\mathbf{B}\bar{n} = P\beta_{QP}b^Q a^P + p\beta_{qp}b^q a^p,$$

de unde

$$\lg \Phi = \lg\left(\frac{\mathbf{B}\bar{n}}{b^Q a^P} - P\beta_{QP}\right) \tag{395}$$

sau

$$\lg \Phi = \lg p\beta_{qp} + (q-Q)\lg b + (p-P)\lg a. \tag{396}$$

Valorile lui q și p pot fi găsite din relațiile:

$$\left(\frac{\partial \lg \Phi}{\partial \lg b}\right)_a = p-Q \text{ și } \left(\frac{\partial \lg \Phi}{\partial \lg a}\right)_b = p-P,$$

deoarece Φ poate fi calculat din ecuația (395). Dacă b nu este cunoscut, poate fi făcută aproximarea $b \simeq \mathbf{B}$ și utilizată ecuația (350). Alternativ, poate fi reprezentată funcția $\lg \Phi - (q-Q)\lg b$ către $\lg a$ pentru un număr de valori ale lui q. Se obține o singură funcție liniară numai pentru valoarea corectă a lui q, iar panta ei este $p-P$ [89].

Prezența unei a treia specii B_q, A_p, poate cauza deviații de la liniaritate într-un anumit domeniu de concentrație și uneori este posibil să se identifice această specie prin extinderea metodei expuse. Această metodă dă valori aproximative pentru β_{qp} și posibil $\beta_{q,p}$, [v. (396)]. Trebuie confirmate identitățile speciilor B_QA_P, $B_q\,A_p$ și $B_{q'}\,A_{p'}$ și determinate valori precise ale constantelor de stabilitate prin compararea datelor $\lg \mathbf{B}$, $(\lg a)_{\bar{n}}$ sau $\lg \mathbf{B}$, $(\lg a)_{F_0}$ cu curbele normalizate corespunzătoare. Ecuații normalizate pentru combinații variate de specii se găsesc în literatura de specialitate și sînt trecute în tabela 2.5. Similar, datele în forma $\lg \mathbf{B}\bar{n}$ $(\lg a)_{\bar{n}}$ pot fi de asemenea comparate cu curbele normalizate [86].

Speciile cu un raport mare $q : p$, ca B_2A și B_2A_2, se formează de preferință în sisteme în care raportul $\mathbf{B} : \mathbf{A}$ este mare. Aceste condiții pot fi îndeplinite (self-mediul lui S. Hietanen și L. G. Sillén) în cazul în

Tabela 2.5

Sisteme de complecși pentru care au fost utilizate ecuații pentru calculul curbelor normalizate $\lg \mathfrak{B}\,(\lg \mathfrak{a})_{n,R}$ și $\lg \mathfrak{B}\,(\lg \mathfrak{a})_{F_0R}$

Sistemul			Ecuația	Bibliografie
BA	BA_2	B_QA_P	373, 393, 394	[88, 110]
BA	B_2A	B_2A_2	379	[87]
BA	B_2A	B_3A_2	382, 383	[87]
BA	B_2A	B_3A_3		[86]
BA_2	B_2A	B_3A_3		[121]
BA	B_2A_2	B_3A_4		[89]
BA	B_3A	B_3A_2		[90]
BA_2	B_2A_2	B_3A_4		[89]
$B_{10}A_{14}$	$B_{10}A_{15}$	$B_{10}A_{16}$		[85]

care B este componenta majoră și constantă din mediul ionic [84]. Coeficienții de activitate pot fi considerați constanți dacă $\bar{n}$ variază puțin. Asupra valorilor q nu poate fi obținută nici o informație deoarece $\mathbf{B}$ nu poate fi variat, astfel că se găsește numai p. De exemplu, forma aproximativă a ecuației (290)

$$\bar{n} \simeq \sum_{1}^{Q} \sum_{1}^{P} p\beta_{qp}\, \mathbf{B}^{q-1}\, a^{p} \tag{397}$$

este valabilă la valori mici ale lui $\bar{n}$, cînd $b \simeq \mathbf{B}$. Dacă $\mathbf{B}$ este constant, $\bar{n}$ este o funcție numai de a și parametrii $\sum_{1}^{Q} \beta_{qp}\, \mathbf{B}^{q-1}$ pot fi obținuți utilizînd ecuația (397) și metodele din 2.1.2. Cînd aproximarea $b \simeq \mathbf{B}$ nu este valabilă, datele experimentale $\bar{n}$ și $(\lg a)_{\mathbf{B}}$, pot fi comparate cu curbele normalizate calculate pe baza presupunerii că s-au format una sau două specii anume (v. 2.3.2.2, *b*).

BIBLIOGRAFIE

1. Bjerrum, J., „*Metal Ammine Formation in Aqueous Solution.*" Copenhagen, P. Haase and Son., 1941.
2. Rossotti, J. C., Rossotti, H., „*The Determination of Stability Constants*". New York, Mc Graw-Hill Book Company, Inc. 1961.
3. Olerup, H., „*Järnkloridernas Komplexitet.*" Lund, Lindstedts Universitets-Bokhandel, 1944.
4. Leden, I., „*Potentiometrisk undersökning av nagra kadmiumsalters komplexitet.*" Lund, Gleerupska Universitets-Bokhandel, 1943.
5. Fronaeus, S., „*Komplexsystem Hos Koppar*. Lund, Thesis" 1948; „Acta Chem. Scand.", *4*, 72 (1950).
6. Leden, I., „Svensk Kem. Tidskr.", *58*, 129 (1946).
7. Vanderzee, C. R., Rhodes, D. E., „J. Am. Chem. Soc.", *74*, 3552 (1952).
8. Luca, C., „Bull. Soc. Chim. France", *7*, 2556 (1967).
9. Luca, C., Magearu, V., Popa, G., „J. Electroanal. Chem.", *12*, 45 (1966).
10. Magearu, V. „*Teză.*" Universitatea București, 1969.
11. Rossotti, F. J. C., Rossotti, H. S., „Acta Chem. Scand.", *9*, 1166 (1955).
12. Leden, I., „Svensk. Kem. Tidskr.", 56, 31 (1944).
13. Sillén, L. G., „Acta Chem. Scand.", *10*, 186 (1956).
14. Simms, H. S., „J. Am. Chem. Soc.", *48*, 1239 (1926).
15. Froaneus, S., „Acta Chem. Scand.", *4*, 72 (1950).
16. Schwartzebach, G. R., Baur., „Helv. Chim. Acta", *39*, 722 (1956).
17. Pedersen, K. J., „J. Am. Chem. Soc.", *56*, 2615 (1934).
18. Pajdowski, L., „Wiadomsci chemiczne", *6*, 369 (1961).
19. Irving, H., Rossotti, H. S., „J. Chem. Soc.", 2904 (1954).
20. Irving, H., Rossotti, H. S., „J. Chem. Soc.," 3397 (1953).
21. Michaelis, L., „Chem. Revs.", *16*, 243 (1935).
22. Van Uitert, Fernelins, W. C., Douglas, B. E., „J. Am. Chem. Soc.", *75*, 457 (1953).
23. Dyrssen, D., Sillén, L. G., „Acta Chem. Scand.,", *7*, 663 (1953).
24. Rossotti, F. J. C., Rossotti, H. S., „J. phys. Chem.", *63*, 1041 (1959).
25. Rossotti, F. J. C., Rossotti, H. S., Sillén, L. G., „Acta Chem. Scand.", *10*, 203 (1956).

Scanned with OKEN Scanner

26. Rossotti, F. J. C., Rossotti, H. S., „Proc. Symposium chem. Coordination Compounds", part. II, pag. 174, Natl. Acad. Sci. India, Allahabad (1960).
27. Sullivan, J. C., Hindman, J. C., „J. Am. Chem. Soc.", 74, 6091 (1952).
28. Ingri, N., Schorsch, G., „Acta Chem. Scand.", *17*, 590 (1963).
29. Ahrland, S., Grenthe, I., „Acta Chem. Scand.", *11*, 1111 (1957).
30. Fomin, V. V., Maiorova, E. P., „J. Neorg. Him.," *1*, 1703 (1956).
31. Ostromîslenski, I., „Ber. Deutsch chem. Ges.", *44*, 268 (1911).
32. Denison, R. B., „Trans. Faraday Soc.", *8*, 35 (1912).
33. Job, P., „Ann. Chim." (Paris), *9*, 113 (1928).
34. Barbanel, I. A., „Zhur. Fiz. Khim.", *39*, 840 (1965).
35. Klausen, K. S., Langmyhr, F. J., „Anal. Chim. Acta", *28*, 335 (1963).
36. Watkins, K. O., Jones, M. M., „J. Inorg. Nucl. Chem.", *24*, 1607 (1962).
37. Asmus, E., „Z. anal. Chem.", *183*, 321 (1961), *190*, 390 (1962).
38. Asmus, E., „Z. anal. Chem.", *183*, 401 (1961).
39. Sommer, L., Hnilickova, M., „Bull. Soc. Chim. France," 36 (1959).
40. Sakellaridis, P., „Compt. Rend.", *236*, 2500 (1953).
„Bull. Soc. Chim. France," 282 (1958).
41. Hagenmüller, P., „Ann. Chim." (Paris), *12*, 6 (1951).
42. Schwarzenbach, G., Willi, A., „Helv. Chim. Acta".
43. Adamovici, L. P., „Zhur. Neorg. Him.", *4*, 1552 (1959).
44. Babko, A. K., „Zhur. Obscei. Khim"., *18*, 1607 (1948), *23* 1459 (1953).
45. Chabanel, M., Bonnet, P., „J. Chim. Phys.", *61*, 1179 (1964).
46. Woldbye, F., „Acta Chem. Scand.", *9*, 299 (1955).
47. Budesinsky, B., „Coll. Czechoslov. Chem. Commun.", 32, 235 (1967).
48. Bent, H. E., French, C. L., „J. Am. Chem. Soc.", *63*, 568 (1941).
49. Lukianov, V. B., Pankratova, L. N., Laputkii, A. V., „Zhur. Neorg. Khim.", *10*, 565 (1965).
50. Edmonds, S. M., Birnbaum. N., „J. Am. Chem. Soc.", 63, 1471 (1941.
51. Athavale, V. T., Krishnan, C. V., Ramanathan, P. S., „Indian J) Chem.", *6*, 330 (1968).
52. Popa, Gr., Luca C., Enea, O., „Conf. Rep. Chim.", Timişoara, 1964.
53. Luca, C., Vasilescu, I., „Analele Univ. Buc. Ser. St. Nat. Chim.", *14*, 131 (1965).
54. Mecke, R., „Discussions Faraday Soc.", *9*, 161 (1950).
55. Harris, J. T., Hobbs, M. E., „J. Am. Chem. Soc.", *76*, 1419 (1954).
56. Allen, G., Caldin, E. F., „Trans. Faraday Soc.", *49*, 895 (1953).
57. Goodman, D. S., „J. Am. Chem. Soc." *80*, 3887 (1958).
58. Davies, M., Griffiths, D. M. L., „Z. phys. Chem." (Frankfurt), *2*, 353 (1954), *6*, 143 (1956).
59. Davison, J. A., „J. Am. Chem. Soc.", *67*, 228 (1945).
60. Davies, M., Hallam, H. P., „Trans. Faraday Soc.", *47*, 1170 (1951).
61. Dunken, H., „Z. phys. Chem." (Leipzig), 45 B, 201 (1940).
62. Rouyer, E., „Ann. chim." (Paris), *13*, 423 (1930).
63. Wolf, K. L., Metzeger, G., „Ann.", *563*, 157 (1949).
64. Saunders, M. Hyne, J. B., „J. Chem. Phys.", *29*, 1319 (1958).
65. Edsall, J. T., Edelhoch, H., Lontie, R., Morrison, P. R., „J. Am. Chem. Soc.", *72*, 4641 (1950).
66. Rao, M. S. N., Kegeles, G., „J. Am. Chem. Soc.", *80*, 5724 (1958).
67. Maryott, A. A., Hobbs, M. E., Gross, P. M., „J. Am. Chem. Soc.", *71* 1671 (1949), „J. Chem. Phys.", *9*, 415 (1951).
68. Hobbs, M. E., Bates, W. W., „J. Am. Chem. Soc.", *74*, 746 (1952).
69. de Maine, P. A. D., de Maine, M. M., Goble, A. G., „Trans. Faraday Soc.", *53*, 427 (1957).
70. Traynard, P., „Bull. Soc. chim. France", 316 (1947).
71. Davies, M., Hallam, H. E., „J. Chem. Educ.", *33*, 322 (1956).
72. Rossotti, F. J. C., Rossotti, H., „J. Phys. Chem.", *65*, (1961).
73. Lassetre, E. N. J., „Am. Chem. Soc.", *59*, 1383 (1937).

Scanned with OKEN Scanner

74. White, N. E., Kilpatrik, M., „J. Phys. Chem.", *59*, 1044 (1955).
75. Steiner, R. F., „Arch. Biochem. Biophys.", *39*, 333 (1952), *49*, 400 (1954).
76. Ahrland, S., Hietanen, S., Sillén, L. G., „Acta Chem. Scand.", *8*, 1907 (1954).
77. Hietanen, S., Sillén, L. G.," Acta Chem. Scand.", *8*, 1607 (1954).
78. Sillén, L. G., „Acta Chem. Scand.," *8*, 299 (1954).
79. Davies, W. G., Prue, J. E., „Trans. Faraday Soc.", *51*, 1045 (1955).
80. Nilsson, R. O., „Arkiv. Kemi", *12*, 337 (1958).
81. Leden, I., „Acta Chem. Scand.", *10*, 812 (1956).
82. Hedström, B. O. A., „Acta Chem. Scand.", *9*, 613 (1955).
83. Hedström, B. O. A., „Arkiv. Kemi", *6*, 1 (1953).
84. Hietanen, S., Sillén, L. G., „Acta Chem. Scand.", *13*, 533, 1829 (1959).
85. Rossotti, F. J. C., Rossotti, H. S., „Acta Chem. Scand.", *10*, 957 (1956).
86. Brito, F., Ingri, N., „Acta. Chem. Scand.", *13*, 1971 (1959).
87. Martin, D. L., Rossotti, F. J. G.", "Proc. Chem. Soc.", 60 (1959).
88. Olin, A., „Acta Chem. Scand.", *11*, 1445 (1957).
89. Tobias, R. S., „Acta Chem. Scand.", *12*, 198 (1958).
90. Ingri, N., Lagerström, G., Frydman, M., Sillén, L. G., „Acta Chem. Scand.", *11*, 1034 (1957).
91. Dyrssen, D., Lumme, P., „Acta Chem. Scand.", *16*, 1785 (1962).
92. Rossotti, F. J. C., „Rec. trav. chim.", *75*, 743 (1956).
93. Saldick, J., „J. Phys. Chem.", *60*, 500 (1956).
94. Diamond, R. M., „J. Phys. Chem.", *61*, 69 (1957).
95. Lourijsen-Tayssedre, M., „Bull. Soc. Chim. France", 1111, 1118 (1955).
96. Connick, R. E., Reas, W. H., „J. Am. Chem. Soc.", *73*, 1171 (1951).
97. Byé, J., „Ann. chim. Paris", *20*, 463 (1945).
98. Faucherre, J., „Bull. soc. chim. France", 1197 (1953), 128, 253 (1954).
99. Lagerström, G., "Acta Chem. Scand.", *13*, 722 (1959).
100. Thilo, E., Krüger, G., „Z. Elektrochem.", *61*, 24 (1957).
101. Sasaki, Y., „Acta Chem. Scand.", *16*, 719 (1962).
102. Tan, T. C., „Acta Chim. Sinica", *24*, 436 (1958).
103. Chauveau, F., „Compt. rend.", *247*, 1120 (1958).
104. Souchay, P., Peschanski, D., „Bull. soc. chim. France", *1948*, 439.
105. Zielen, A. J., Connick, R. E., „J. Am. Chem. Soc.", *78*, 5785 (1956).
106. Ingri, N., „Acta Chem. Scand.", *17*, 573 (1963).
107. Sonesson, A., „Acta Chem. Scand.", *12*, 165, 1937 (1958), *14*, 1495 (1960).
108. Mulay, L. N., Selwood, P. W., „J. Am. Chem. Soc.", *77*, 2693 (1955).
109. Sillén, L. G., "Acta Chem. Scand.", *15*, 1981 (1961).
110. Ingri, N., "Acta Chem. Scand.", *13*, 758 (1959).
111. Berne, E., Leden, I., „Z. Naturforsch", *8a*, 719 (1953).
112. Leden, I., „Svensk Kem. Tidskr.", *58*, 129 (1946).
113. Nilsson, R. O., „Arkiv. Kemi", *12*, 371 (1958).
114. Doucet, Y., Bugnon, S., „J. chim. phys.", *54*, 155 (1957).
115. Sillén, L. G, „Acta Chem. Scand.", *10*, 803 (1956).
116. Berecki-Biederman, C., „Arkiv. Kemi", *9*, 175 (1956).
117. Biederman, G., "Arkiv Kemi", *9*, 277 (1956).
118. Biederman, G., Kilpatrick, M., Pokras, L., Sillén, L. G., „Acta Chem. Scand.", *10*, 1327 (1956).
119. Hietanen, S., „Acta Chem. Scand.", *10*, 1531 (1956).
120. Rossotti, F. J. C., Rossotti, H. S., „Acta Chem. Scand.", *9*, 1177 (1955).
121. Kakihana, H., Sillén, L. G., „Acta Chem. Scand.", *10*, 985 (1956).
122. Biedermann, G., Sillén, L. G., „Acta Chem. Scand.", *10*, 1011 (1956).
123. Ahlberg, I., „Acta Chem. Scand.", *16*, 887 (1962).
124. Biederman, G., Ciavatta, L., „Acta Chem. Scand.", *16*, 2221 (1962).
125. Jensen, B. S., „Acta Chem. Scand.", *15*, 487 (1961).
126. Sillén, L. G., „Acta Chem. Scand.", *16*, 1051 (1962).
127. Ingri, N., Schorsch, G., „Acta Chem. Scand.", *17*, 597 (1963).
128. Carpèni, G., „Bull. Soc. chim. France", 629, (1948).

Scanned with OKEN Scanner

129. Carpèni, G., „Compt. rend.", *226*, 807 (1948).
130. Ingri, N., „Acta Chem. Scand.", *17*, 581 (1963).
131. Carpèni, G., „Compt. rend.", *226*, 1094 (1948).
132. Carpèni G., „Bull. Soc. chim. France", 344 (1949)
133. Carpèni, G., Double, M., „Comptes Rendus," *240*, 82 (1955).
134. Carpèni, G., „J. Chim. Phys.," *66*, 327 (1969)
135. Sullivan, J. C., Hindman, J. C., „J. Am. Chem. Soc.", *74*, 6091 (1952)
136. Sullivan, J. C., Rydberg, J., Miller, W. F., „Acta Chem. Scand." *13*, 2023 (1959),
137. Varga, L. P., „Anal. Chem., " *41*, 323 (1969).
138. Berthon, G., Luca, C., „Chemie Analytique" *4*, 391 (1970).

Scanned with OKEN Scanner

3

METODE ELECTROMETRICE PENTRU DETERMINAREA CONSTANTELOR ANALITICE

Determinarea constantelor analitice prin metode electrometrice pornește propriu-zis de la determinarea concentrației la echilibru a grupării centrale sau a ligandului prin măsurări potențiometrice, polarografice, conductometrice etc. De cele mai multe ori măsurările electrometrice permit determinarea directă a unor funcțiuni de concentrație din care constantele analitice sînt apoi evaluate prin calcul matematic.

Precizia măsurărilor electrometrice în scopul amintit depășește precizia cerută metodelor curente de analiză (titrare potențiometrică, dozare polarografică, titrare conductometrică). Din această cauză chimistul cercetător are nevoie de cunoștințe temeinice de electrochimie și trebuie să posede pe deplin tehnica de lucru în măsurile electrometrice.

3.1. METODE POTENȚIOMETRICE

Determinarea potențiometrică a concentrației sau a activității la echilibru a grupării centrale sau a ligandului constă în măsurarea tensiunii chimice (forța electromotoare) a unor celule electrochimice adecvate. Pentru a calcula concentrația sau activitatea unui ion din valoarea tensiunii chimice măsurate trebuie considerată atît reacția electrochimică globală care are loc în celulă, cît și reacțiile parțiale din fiecare semicelulă.

În cele ce urmează vor fi expuse noțiunile generale de termodinamică electrochimică, tehnica măsurărilor electrometrice și metodele de calcul ale constantelor analitice din date potențiometrice.

3.1.1. NOȚIUNI GENERALE DE TERMODINAMICĂ ELECTROCHIMICĂ [1]

3.1.1.1. **Sisteme electrochimice cu o singură fază.** *Potențialul electric* în vid și la o distanță de orice sistem material care depășește raza de acțiune a

[1] În alcătuirea subcapitolului 3.1.1. s-a ținut seama de recomandările Comitetului Internațional de Termodinamică și Cinetică Electrochimică (C.I.T.C.E.) din cadrul Uniunii Inter-

forţelor de imagine[1] este definit ca limita raportului dintre lucrul ω (necesar pentru a aduce infinit lent sarcina punctiformă q de la infinit la punctul considerat) şi sarcina punctiformă q cînd q tinde către zero. Cîmpurile electrice şi magnetice care acţionează asupra sarcinei q sînt considerate staţionare.

Diferenţa de potenţial electric într-un interval *1—2* este egală cu diferenţa dintre potenţialele electrice în punctele *2* şi *1*.

Tensiunea electrică într-un punct *1* în raport cu un alt punct *2* este egală cu diferenţa potenţialelor electrice în punctele *1* şi *2*. Tensiunea electrică este deci egală în valoare absolută dar de semn contrar diferenţei de potenţial electric. Corelaţia dintre cîmpul electric **E** într-un punct dat şi potenţialul electric φ în acel punct:

$$\mathbf{E} = -\operatorname{grad} \varphi, \tag{1}$$

poate fi scrisă pentru cazul unei coordonate spaţiale unice x:

$$\mathbf{E} = -\frac{d\varphi}{dx}. \tag{2}$$

Dacă în intervalul Δx cîmpul este uniform,

$$\mathbf{E} = -\frac{\Delta\varphi}{\Delta x} = \frac{u}{\Delta x}, \tag{3}$$

(u fiind tensiunea electrică între limitele intervalului Δx) şi deci diferenţa de potenţial electric este egală cu creşterea $\Delta\varphi$.

Dacă se consideră o fază conductoare a cărei suprafaţă limitrofă este uniformă se poate defini *potenţialul electric exterior* ψ ca fiind potenţialul electric într-un punct situat imediat dincolo de raza de acţiune practică a forţelor de imagine[2]. Cînd sarcina q este transportată din punctul în care a fost definit potenţialul electric exterior ψ pînă într-un punct din interiorul fazei este necesară o cantitate de lucru ω' de furnizat în sens contrar forţelor coulombiene macroscopice datorite existenţei unui strat de sarcini şi dipoli orientaţi. Se poate defini acum *tensiunea electrică de suprafaţă* $\varkappa$ ca fiind limita raportului ω'/q cînd q tinde către zero:

$$\varkappa = \lim_{q \to 0} \frac{\omega'}{q}. \tag{4}$$

---

naţionale de Chimie Pură şi Aplicată (I.U.P.A.C.). Aceste recomandări [1] şi [2] au fost adoptate de forurile internaţionale mai sus amintite pe baza lucrărilor comisiei de specialişti alcătuite din Raymond Defay (Universitatea din Bruxelles), Erich Lange (Universitatea din Erlangen), Giulio Milazzo (Institutul Superior al Sănătăţii din Roma), Gabriel Valensi (Universitatea din Poitiers) şi Pierre Van Rysselberghe (Universitatea Stanford).

[1] Forţa de imagine este forţa electrostatică care se exercită între o sarcină exterioară unui conductor şi acel conductor, ca urmare a sarcinii electrostatice induse în conductor de sarcina exterioară considerată.

[2] Distanţa de la suprafaţa geometrică exterioară a fazei pînă la punctul în care a fost definit potenţialul electric exterior este de ordinul de mărime 10^{-4} cm. La această distanţă contribuţia forţelor de imagine la lucrul molar de extragere a electronului sau a unui ion monovalent nu este decît de ordinul a 10 calorii.

Dacă la traversarea stratului superficial, potențialul electric crește din exteriorul către interiorul fazei, tensiunea electrică de suprafață este pozitivă. Suma potențialului electric exterior și a tensiunii electrice de suprafață se numește *potențial electric interior* φ într-un punct al fazei

$$\varphi = \psi + \chi. \tag{5}$$

În timp ce potențialul electric exterior ψ este o cantitate măsurabilă, potențialul electric interior φ este o mărime ce se poate defini în principiu dar în general este nemăsurabilă. Potențialul electric interior este calculat în electrostatică plecînd de la repartiția macroscopică a densităților de sarcină pe unitatea de volum sau de suprafață și a polarizărilor moleculare pe unitatea de volum.

Se va considera acum un sistem înglobînd toate fazele și porțiunile de materie în contact una cu alta sau separate prin vid sau un mediu ambiant oarecare. Dacă în acest sistem sarcinile electrice macroscopice repartizate în volumul sau suprafețele exterioare ale fazelor și polarizările moleculare afectează în mod însemnat potențialul electric într-un punct oarecare al acestuia, sistemul se numește *sistem electrochimic înglobînd toate sarcinile care acționează.*

Într-un astfel de sistem, *entalpia electrochimică* $\bar{H}$ este definită prin:

$$\bar{H} = \bar{E} + pV, \tag{6}$$

în care $\bar{E}$ este energia sistemului, p presiunea exterioară, iar V volumul sistemului.

Derivata parțială a entalpiei electrochimice a sistemului înglobînd toate sarcinile care acționează în raport cu numărul de moli ai unui constituent i într-o fază α reprezintă *entalpia electrochimică parțial molară* $\bar{h}_i$. Evident, numărul de moli ai celorlalți constituenți, temperatura și presiunea exterioară se mențin constante. Se poate deci scrie:

$$\bar{h}_i^{\alpha} = \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j^{\beta}\ldots} \tag{7}$$

Entalpia chimică parțial molară h_i^{α} a unui constituent i într-o fază α este definită prin:

$$h_i^{\alpha} = \bar{h}_i^{\alpha} - z_i \mathfrak{F} \varphi^{\alpha} \tag{8}$$

în care z_i este sarcina electrică a constituentului i, iar φ^{α} potențialul electric interior al fazei. Produsul $z_i \mathfrak{F}$ (în care $\mathfrak{F}$ este numărul lui Faraday) reprezintă sarcina molară a constituentului.

Suma produselor dintre entalpiile chimice parțial molare și numerele de moli corespunzătoare pentru toate fazele și toți constituenții sistemului reprezintă entalpia chimică H a sistemului:

$$H = \sum_{(\alpha)} \sum_{(i)} n_i^{\alpha} \cdot h_i^{\alpha}. \tag{9}$$

Scanned with OKEN Scanner

Entalpia chimică a sistemului diminuată cu produsul dintre presiunea exterioară și volumul total al sistemului reprezintă *energia chimică* E a sistemului:

$$E=H-pV. \tag{10}$$

Într-un sistem electrochimic înglobînd toate sarcinile care acționează, *energia liberă electrochimică* $\overline{F}$ (Helmholtz) este definită ca fiind energia sistemului diminuată cu produsul dintre temperatură și entropia sistemului:

$$\overline{F}=\overline{E}-TS. \tag{11}$$

Derivata parțială a energiei libere electrochimice a sistemului în raport cu numărul de moli al unui constituent al uneia din faze (menținînd constante numărul de moli ai celorlalți constituenți, temperatura, volumul fazei și configurația geometrică a sistemului) se numește *potențial electrochimic* al constituentului considerat în faza dată. Potențialul electrochimic se notează cu $\overline{\mu}$:

$$\overline{\mu}_i^{\alpha}=\left(\frac{\partial \overline{F}}{\partial n_i}\right)_{T,v,n_j^{\beta}\ldots.} \tag{12}$$

Cunoscînd potențialul electrochimic al unui constituent al fazei se poate defini *potențialul chimic* μ_i^{α} al constituentului în faza dată prin relația:

$$\mu_i^{\alpha}=\overline{\mu}_i^{\alpha}-z_i\cdot \mathfrak{F}\cdot\varphi^{\alpha}. \tag{13}$$

Totodată, cunoscînd energia liberă electrochimică a unui sistem înglobînd toate sarcinile care acționează se poate defini *entalpia liberă electrochimică* $\overline{G}$

$$\overline{G}=\overline{F}+pV. \tag{14}$$

Derivata parțială a entalpiei libere electrochimice a sistemului în raport cu numărul de moli ai unui constituent i în faza α, la temperaturi, presiune exterioară și număr de moli ai celorlalți constituenți constante, constituie *entalpia liberă electrochimică* parțial molară a acestui constituent:

$$\overline{g}_i^{\alpha}=\left(\frac{\partial \overline{G}}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j^{\beta}\ldots\ldots} \tag{15}$$

Ținînd seama de (12) (14) și (15) se poate scrie:

$$\overline{\mu}_i^{\alpha}=\left(\frac{\partial \overline{G}}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j^{\beta}\ldots\ldots} \tag{16}$$

deci entalpia liberă electrochimică parțial molară este identică cu potențialul electrochimic definit mai sus. Analog, *entalpia liberă chimică* parțial molară este identică cu potențialul chimic definit prin (13).

Scanned with OKEN Scanner

Ținînd seama de definițiile de mai sus se poate acum evalua *entalpia liberă chimică* G,

$$G=\sum_{(i)}\sum_{(\alpha)} n_i^\alpha \cdot \mu_i^\alpha = \sum_{(i)}\sum_{(\alpha)} n_i^\alpha (\bar{\mu}_i^\alpha - z_i \mathfrak{F} \varphi^\alpha) \tag{17}$$

și *energia liberă chimică* F,

$$F=G-pV=\sum_{(i)}\sum_{(\alpha)} n_i^\alpha (\bar{\mu}_i^\alpha - z_i \mathfrak{F} \varphi^\alpha) - pV. \tag{18}$$

3.1.1.2. **Sisteme electrochimice cu două faze.** Un sistem electrochimic format din două faze în contact și care poate fi sediul unei reacții de electrod însoțită de un transfer de sarcină dintr-o fază în alta se numește *electrod*.

Cele două faze ale unui electrod se reprezintă schematic și se numerotează ca în exemplul:

$$\underset{1}{\mathrm{Cu}} \mid \underset{2}{\mathrm{Cu^{2+}}} \qquad \text{sau} \qquad \underset{1}{\mathrm{Cu^{2+}}} \mid \underset{2}{\mathrm{Cu}}$$

Adesea, într-un sens mai restrîns se numește electrod un sistem *metal | electrolit*.

La regiunea de contact a două faze se admite existența unui *strat dublu electrochimic* denumit adesea și *strat dublu electric* sau *stratdu blu electrolitic*.

Diferența dintre potențialul electric exterior al fazei *1* și dotențialul exterior al fazei *2*, cînd cele două faze sînt în contact, se numește *tensiune Volta*.

Diferența dintre potențialul electric interior al fazei *1* și potențialul interior al fazei *2*, cînd cele două faze sînt în contact, se numește *tensiunea Galvani*.

Numărul de Faraday transportați din faza *1* în faza *2* de reacția de electrod cînd aceasta a avansat cu o *unitate de avansare*[1] corespunde numărului de sarcini transportate de reacția de electrod.

Dacă se consideră reacția de electrod

$$\sum_{(i'')} \nu_{i''} M_{i''} \rightarrow \sum_{(i')} \nu_{i'} M_{i'}, \tag{19}$$

se poate defini:

entalpia liberă electrochimică a reacției de electrod

$$\Delta\bar{G} = \sum_{(i')} \nu_{i'} \bar{\mu}_{i'} - \sum_{(i'')} \nu_{i''} \bar{\mu}_{i''} = \sum_{(i)} \nu_i \bar{\mu}_i \tag{20}$$

[1] O reacție de electrod avansează cu o *unitate de avansare* cînd, plecînd de la starea inițială, reacția a avansat în așa măsură încît fiecare constituent care figurează în membrul al doilea al ecuației stoichiometrice s-a format într-un număr de moli egal cu coeficientul stoichiometric al acestui constituent.

şi *afinitatea electrochimică* a acestei reacţii

$$\bar{A} = -\Delta\bar{G} = -\sum_{(i)} \nu_i \bar{\mu}_i. \tag{21}$$

La echilibrul electrochimic $\bar{A}$ şi $\Delta\bar{G}$ sînt nule.

În mod similar se definesc pentru reacţia de electrod *entalpia liberă chimică*,

$$\Delta G = \sum_{(i)} \nu_i \mu_i, \tag{22}$$

entalpia chimică

$$\Delta H = \sum_{(i)} \nu_i h_i, \tag{23}$$

afinitatea chimică

$$A = -\Delta G = -\sum_{(i)} \nu_i \mu_i \tag{24}$$

şi *căldura chimică* la temperatură şi presiune constante

$$\gamma_{T,p} = -\Delta H = -\sum_{(i)} \nu_i h_i. \tag{25}$$

Semnul afinităţii electrochimice determină sensul avansării reacţiei. Reacţia de electrod avansează în sens pozitiv, adică de la stînga la dreapta, dacă afinitatea electrochimică este pozitivă ($d\xi/dt > 0$). Reacţia de electrod avansează în sens negativ cînd afinitatea electrochimică este negativă ($d\xi/dt < 0$).

Semnele mărimilor termodinamice mai sus definite sînt dependente de ordinea de succesiune a fazelor şi deci şi de sensul de scriere a reacţiilor, care se face arbitrar.

Pentru a defini tensiunile de electrod se adoptă în mod convenţional ordinea de succesiune a fazelor unui electrod conform schemei:

metal	*soluţie*
1	*2*

(26)

sensul de scriere al reacţiei rămînînd arbitrar.

Tensiunea electrică a unui electrod este diferenţa dintre potenţialele electrice interioare ale metalului (faza *1*) şi soluţiei (faza *2*). Această tensiune de electrod se mai numeşte *tensiune Galvani*. Dacă ordinea de numerotare a fazelor rămîne neschimbată şi se permută membrul stîng cu membrul drept al reacţiei de electrod, raportul dintre afinitatea electrochimică a reacţiei de electrod şi sarcina reacţională [1] este invariabil în mărime şi semn. Acest raport se numeşte *tensiune electrochimică de electrod* ($\bar{\varepsilon}$):

$$\bar{\varepsilon}_{1,2} = \frac{\bar{A}}{z\mathcal{F}} \tag{27}$$

La echilibru electrochimic, $\bar{\varepsilon}_{1,2} = 0$.

[1] Sarcina reacţională a unei reacţii de electrod este sarcina transportată de la faza *1* la faza *2* de reacţia de electrod, cînd aceasta a avansat cu o unitate de avansare. Acest număr poate fi pozitiv sau negativ şi este reprezentat prin $z\mathcal{F}$.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru o stare electrică a electrodului, corespunzătoare unei reacții spontane în sensul unui proces de oxidare (dizolvarea unui metal, formarea unui halogen din anionul corespunzător) tensiunea electrochimică este pozitivă. Pentru aceeași stare chimică a electrodului dar pentru o stare electrică corespunzătoare unei reacții spontane în sensul reducerii (depunerea unui metal, formarea unui anion dintr-un halogen) tensiunea electrochimică este negativă.

Dacă ordinea de numerotare a fazelor rămîne neschimbată și se permută membrul stîng cu membrul drept al reacției de electrod, raportul dintre afinitatea chimică și sarcina reacțională este invariabil în mărime și semn. Acest raport se numește *tensiune chimică de electrod* sau *potențial de electrod*

$$\varepsilon_{1,2}=\frac{A}{z\mathcal{F}}. \tag{28}$$

Tensiunea chimică de electrod este egală cu minus *tensiunea electrică reversibilă* sau *de echilibru* (g):

$$g_{1,2}=-\varepsilon_{1,2}=-\frac{A}{z\mathcal{F}}. \tag{29}$$

La echilibru, suma *tensiune chimică* + *tensiune electrică* este egală cu zero. În afara echilibrului această sumă este egală cu tensiunea electrochimică:

$$\bar{\varepsilon}_{1,2}=g_{1,2}+\varepsilon_{1,2} \tag{30}$$

$$\bar{\varepsilon}_{1,2}=(\varphi_1-\varphi_2)+\frac{A}{z\mathcal{F}}. \tag{31}$$

Tensiunile definite mai sus exprimă tendința, de origine electrochimică, chimică sau electrică, ca sarcinile pozitive să treacă din faza *1* (*metal*) în faza *2* (*soluție*). Cînd tendințele chimice și electrice se compensează reciproc se atinge starea de echilibru electrochimic, deci $\bar{\varepsilon}_{1,2}=0$.

Ansamblul modificațiilor suferite de numerele de moli ai constituenților regiunilor terminale ale fazelor de o parte și de alta a interfeței, sub influența unui curent electric staționar ce traversează interfața, se numește *efectul chimic al curentului*. Acest efect este identic cu electroliza și este dirijat de legile lui F a r a d a y.

3.1.1.3. **Celule galvanice.** Celulele galvanice sînt alcătuite dintr-o serie de faze conductoare în contact două cîte două și dintre care cel puțin una este un electrolit sau o soluție de electroliți. Interfețele dintre faze sînt sediul efectelor chimice în timpul trecerii curentului electric. Fazele terminale ale unei celule galvanice sînt identice din punct de vedere chimic și fizic, dar au în general potențiale electrice interioare diferite.

Se face deosebirea între o celulă galvanică, o pilă și un electrolizor. În timp ce o *celulă* funcționează în afara oricărei influențe exterioare (curent nul, rezistență a circuitului exterior neglijabilă) și este destinată măsurării tensiunilor chimice de electrod, o *pilă* este o formă practică de realizare a unei celule galvanice funcționînd ca generator de curent, iar un *electrolizor*

Scanned with OKEN Scanner

o formă practică de realizare a unei celule galvanice funcţionînd ca un consumator de energie electrică.

Fazele unei celule galvanice sînt notate într-o succesiune determinată:

$$1 \mid 2 \mid 3 \ldots \mid 1'$$

Fazele *1* şi *1'* sînt alcătuite din acelaşi metal şi constituie polii celulei.

Tensiunea electrică a unei celule galavnice $\mathcal{U}$ este egală cu diferenţa $\varphi_1 - -\varphi_1$, între potenţialele electrice interioare ale fazelor *1* şi *1'*

$$\mathcal{U} = \varphi_1 - \varphi_1, \tag{32}$$

Suma reacţiilor chimice şi a reacţiilor de electrod ce au loc în celulă la trecerea curentului electric constituie *reacţia celulei*. O reacţie de celulă este deci o reacţie chimică legată de un transport de sarcină la trecerea curentului.

Se va considera, spre exemplificare, pila Daniell reprezentată prin schema:

$$\begin{matrix} \mathrm{Zn} \mid \mathrm{Zn^{2+}} \| \ \mathrm{Cu^{2+}} \mid \mathrm{Cu} \mid \mathrm{Zn} \\ 1 \quad 2 \quad\quad 3 \quad\quad 4 \quad 1' \end{matrix} \tag{33}$$

Dacă curentul electric trece prin celulă în sensul numerotării fazelor, reacţia celulei va fi:

$$I \quad \mathrm{Zn}(1) + \mathrm{Cu^{2+}}(3) + 2e(1') \rightarrow \mathrm{Zn^{2+}}(2) + \mathrm{Cu}(4) + 2\,\mathrm{e} \quad (1)$$

sau

$$II \quad \mathrm{Zn^{2+}}(1) + \mathrm{Cu^{2+}}(3) + 2\mathrm{e}(1') \rightarrow \mathrm{Zn^{2+}}(2) + \mathrm{Cu^{2+}}(4) + 2\,\mathrm{e} \quad (4) \tag{34}$$

Dacă sensul curentului se inversează, reacţia decurge de la dreapta la stînga.

Reacţia *I* (34) poate fi considerată ca suma următoarelor reacţii la interfeţe:

a) la interfaţa *1/2* $\quad \mathrm{Zn}\,(1) \rightarrow \mathrm{Zn^{2+}}\,(2) + 2\,\mathrm{e}\,(1)$
b) la interfaţa *3/4* $\quad \mathrm{Cu^{2+}}\,(3) + 2\,\mathrm{e}\,(4) \rightarrow \mathrm{Cu}\,(4)$
c) la interfaţa *4/1'* $\quad 2\,\mathrm{e}\,(1') \rightarrow 2\,\mathrm{e}\,(4)$

Similar, reacţia *II* poate fi considerată ca suma reacţiilor:

a) la interfaţa *1/2* $\quad \mathrm{Zn^{2+}}\,(1) \rightarrow \mathrm{Zn^{2+}}\,(2)$
b) la interfaţa *3/4* $\quad \mathrm{Cu^{2+}}\,(3) \rightarrow \mathrm{Cu^{2+}}\,(4)$
c) la interfaţa *4/1'* $\quad 2\,\mathrm{e}\,(1') \rightarrow 2\,\mathrm{e}\,(4)$

În reacţiile celulei scrise ca mai sus se neglijează transferul de ioni la joncţiunea lichidă. Dacă celula se află în circuit închis, reacţiile de mai sus sînt însoţite şi de transferul de electroni de la polul *1* la polul *1'* prin circuitul exterior.

În cazul pilei Daniell, sarcina reacţională este $+2\mathcal{F}$, iar numărul de sarcini transportate este $+2$.

Entalpia liberă electrochimică a reacției unei celule este suma entalpiilor libere electrochimice a tuturor reacțiilor ce alcătuiesc reacția totală a celulei. Această mărime luată cu semnul minus constituie *afinitatea electrochimică a reacției celulei*. Pentru cazul pilei Daniell se poate scrie:

$$-\Delta\bar{G}=\bar{A}=-\sum_{(\alpha)}\sum_{(i)}\nu_{i(\alpha)}\bar{\mu}_{i(\alpha)}=\bar{\mu}_{Zn(1)}+\bar{\mu}_{Cu}^{2+}{}_{(3)}+2\bar{\mu}_{e(1')}-\bar{\mu}_{Zn}^{2+}{}_{(2)}-\bar{\mu}_{Cu(4)}-2\bar{\mu}^{e}{}_{(1)} \tag{35}$$

sau:

$$-\Delta\bar{G}=\bar{A}=\mu_{Zn(1)}+\bar{\mu}_{Cu}^{2+}{}_{(3)}-\bar{\mu}_{Zn}^{2+}{}_{(2)}-\mu_{Cu(4)}+2\mathcal{F}(\varphi_1-\varphi_{1'}). \tag{36}$$

Se consideră că celula se află în stare de *echilibru electrochimic* cînd interfețele dintre fazele acesteia sînt toate la echilibru electrochimic. În acest caz $\Delta\bar{G}$ și $\bar{A}$ sînt nule. Se poate defini pentru starea de echilibru electrochimic *tensiunea electrică reversibilă a celulei*:

$$\mathcal{U}_{rev.}=(\varphi_1-\varphi_1)_{rev.}=\frac{\mu_{Zn}^{2+}{}_{(2)}+\mu_{Cu(4)}-\mu_{Zn(1)}-\mu_{Cu}^{2+}{}_{(3)}}{2\mathcal{F}}+(\varphi_2-\varphi_3) \tag{37}$$

$\varphi_2-\varphi_3$ reprezintă tensiunea electrică a interfeței *2—3*, deci a zonei de difuziune între fazele *2* și *3* alcătuite din soluții de electroliți. Evident, problema joncțiunii lichide nu se pune în cazul celulelor cu o singură fază lichidă. Tensiunea electrică $(\varphi_2-\varphi_3)$ poate fi evaluată și ea se scade din valoarea $\mathcal{U}_{rev.}$. Așa cum se va arăta în mod amănunțit în cele ce urmează, tensiunea la zona de difuziune poate fi diminuată apreciabil intercalînd între cele două faze lichide o soluție concentrată a unui electrolit format din ioni cu mobilități electrice sensibil egale (de exemplu, o soluție saturată de KCl [3]).

În mod similar se pot defini *entalpia liberă chimică* și *afinitatea chimică* a reacției unei celule:

$$-\Delta G=A=\mu_{Zn(1)}+\mu_{Cu}^{2+}{}_{(3)}-\mu_{Zn}^{2+}{}_{(2)}-\mu_{Cu(4)}. \tag{38}$$

Afinitatea electrochimică a reacției unei celule galvanice este dată de suma afinității chimice și electrice a reacției considerate:

$$\bar{A}=A+z\mathcal{F}\mathcal{U} \tag{39}$$

La echilibru electrochimic,

$$\bar{A}=A+z\mathcal{F}\mathcal{U}_{rev}=0, \tag{40}$$

de unde

$$\mathcal{U}_{rev}=-\frac{A}{z\mathcal{F}}. \tag{41}$$

Tensiunea electrică reversibilă a unei celule galvanice este deci egală cu minus afinitatea chimică a reacției celulei divizată prin sarcina reacțională corespuntăzoare. Deoarece la inversarea sensului de scriere a reacției, atît afinitatea chimică cît și sarcina reacțională schimbă semnul, relația (41) rămîne valabilă indiferent de sensul de scriere a reacției celulei.

Dacă fazele unei celule sînt sediul unor șunturi ohmice, la afinitatea electrochimică a celulei calculată cu relația (39) trebuie adăugat produsul dintre sarcina reacțională și suma tensiunilor ohmice existente de la prima la ultima față a fiecărei faze.

Raportul dintre afinitatea electrochimică a reacției celulei și sarcina reacțională se numește *tensiune electrochimică a celulei*. Semnul tensiunii electrochimice rămîne neschimbat dacă se inversează sensul de scriere a reacției celulei dar se schimbă cînd se inversează ordinea de succesiune a fazelor. O tensiune electrochimică pozitivă reprezintă acțiunea combinată a forțelor chimice și a forțelor electrice tinzînd să facă a circula, în interiorul celulei, sarcinile pozitive în sensul de numerotare a fazelor *1 2 3 ... 1'*. La echilibru electrochimic, forțele chimice și forțele electrice se echilibrează și tensiunea electrochimică este nulă.

Raportul dintre afinitatea chimică a reacției celulei și sarcina reacțională se numește *tensiune chimică a celulei, tensiune electromotoare* sau *forță electromotoare*.

Reluînd cazul pilei Daniell reprezentată printr-una din schemele:

$$\begin{array}{lccccccccc} (i) & \mathrm{Zn} & | & \mathrm{Zn^{2+}} & \| & \mathrm{Cu^{2+}} & | & \mathrm{Cu} & | & \mathrm{Zn}; \\ & 1 & & 2 & & 3 & & 4 & & 1' \\ (j) & \mathrm{Cu} & | & \mathrm{Cu^{2+}} & \| & \mathrm{Zn^{2+}} & | & \mathrm{Zn} & | & \mathrm{Cu} \\ & 1 & & 2 & & 3 & & 4 & & 1' \end{array}$$

și pentru care reacția de electrod se poate scrie fie sub forma

$$(a) \qquad \mathrm{Cu^{2+}+Zn \rightarrow Cu+Zn^{2+}},$$

fie

$$(b) \qquad \mathrm{Cu+Zn^{2+} \rightarrow Cu^{2+}+Zn}.$$

Concluziile care se desprind ca urmare a celor de mai sus sînt:

— afinitățile chimice și entalpiile libere chimice ale reacțiilor (a) și (b) vor fi corelate prin relațiile

$$A_a = -\Delta G_a = -A_b = \Delta G_b; \tag{42}$$

— numerele de sarcini transportate vor fi: $z_{ia}=+2$; $z_{ja}=-2$; $z_{ib}=-2$; $z_{jb}=+2$;

— forța electromotoare corespunzătoare schemei i este dată de rapoartele:

$$\mathscr{E}_i = \frac{+A_a}{+2\mathcal{F}} = \frac{-\Delta G_a}{+2\mathcal{F}} = \frac{+A_b}{-2\mathcal{F}} = \frac{-\Delta G_b}{-2\mathcal{F}}; \tag{43}$$

— tensiunea electrică reversibilă corespunzătoare schemei i este dată de rapoartele:

$$\mathscr{U}_{i_{rev}} = \frac{-A_a}{+2\mathcal{F}} = \frac{+\Delta G}{+2\mathcal{F}} = \frac{-A_b}{-2\mathcal{F}} = \frac{+\Delta G_b}{-2\mathcal{F}}; \tag{44}$$

Scanned with OKEN Scanner

— în mod analog, forța electromotoare și tensiunea electrică reversibilă corespunzătoare schemei j pot fi scrise:

$$\mathcal{E}_j = \frac{+A_a}{-2\mathcal{F}} = \frac{-\Delta G_a}{-2\mathcal{F}} = \frac{+A_b}{+2\mathcal{F}} = \frac{-\Delta G_b}{+2\mathcal{F}} \tag{45}$$

$$\mathcal{U}_{j_{rev}} = \frac{-A_a}{-2\mathcal{F}} = \frac{+\Delta G_a}{-2\mathcal{F}} = \frac{-A_b}{+2\mathcal{F}} = \frac{+\Delta G_b}{+2\mathcal{F}}. \tag{46}$$

Se verifică deci că:

$$\mathcal{U}_{i_{rev}} + \mathcal{E}_i = 0; \qquad \mathcal{U}_{j_{rev}} + \mathcal{E}_j = 0. \tag{47}$$

În afara stării de echilibru, la temperatură, presiune și compoziție chimică constante, tensiunea chimică (forța electromotoare) are aceeași valoare ca la echilibru. În aceleași condiții tensiunea electrică se abate de la valoarea de echilibru într-o direcție ce depinde de sensul curentului ce traversează celula. Dacă sensul curentului corespunde desfășurării spontane a reacției celulei determinată de sensul afinității chimice, valoarea absolută a tensiunii electrice este mai mică decît valoarea absolută a tensiunii electrice reversibile și invers.

Corelația stabilită mai sus între tensiunea chimică și tensiunea electrică reversibilă, pe de o parte, și entalpia liberă chimică și afinitatea chimică a reacției celulei, pe de altă parte, satisface dezideratul electrochimic după care unei scheme a celulei i se pot asocia două direcții ale reacției celulei, corespunzătoare celor două sensuri posibile ale curentului electric.

În mod practic, după ce se stabilește polul pozitiv al celulei se utilizează numai valoarea aritmetică a tensiunii chimice a celulei sau, ceea ce este același lucru, valoarea tensiunii electrice reversibile.

O celulă alcătuită succesiv dintr-un electrod de studiat (*metal/soluție ce conține ionii acestui metal*), un electrod de referință (*soluția elctrodului de referință/metalul electrodului de referință*) și un pol terminal din același metal ca electrodul de studiat se numește *celulă tensiometrică*. Tensiunea electrică a unei astfel de celule se numește *tensiune electrică relativă de electrod*. Tensiunea relativă este accesibilă numai în cazul cînd electrodul de referință și electrodul studiat comportă aceeași soluție de electroliți. Este vorba deci de celule fără joncțiune lichidă, fără difuziune. Dacă electrodul de referință și electrodul studiat nu comportă aceeași soluție de electroliți, tensiunea electrică relativă se poate obține, cu eroare de cîțiva milivolți, intercalînd între cele două faze lichide diferite o soluție saturată de clorură de potasiu.

Soluțiile diluate pentru care potențialul chimic al fiecărui constituent dizolvat poate fi exprimat, la temperatură și presiune constante, prin relația:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln m_i, \tag{48}$$

se numesc *soluții ideale*. În relația (48) μ_i^0 este o funcție de temperatură și presiune, caracteristică componentului i dizolvat, numită *potențial chimic*

standard, m_i molalitatea componentului i în soluție[1], R constanta gazelor perfecte, T temperatura absolută.

În mod similar, potențialul chimic al solventului este exprimat prin:

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln x_s, \tag{49}$$

în care x_s este titrul molar al solventului, iar μ_s^0 potențialul chimic standard al solventului în stare pură. Același mod de exprimare este folosit pentru constituenții gazoși ai unei reacții. În acest caz, potențialul chimic standard este numeric egal cu potențialul chimic al gazului în stare pură la presiunea de 1 atm. La presiuni superioare unei atmosfere, potențialul chimic standard se obține adăugînd mărimii sale de 1 atm, termenul $RT \ln p$.

Relația (48) se scrie pentru cazul soluțiilor reale:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln m_1 \gamma_i, \tag{50}$$

în care γ_i este coeficientul de activitate la scară molală a speciei i.

Ținînd seamă (50) se poate scrie:

$$m_i \gamma_i = a_i = \exp \frac{(\mu_i - \mu_i^0)}{RT}. \tag{51}$$

Relația (51) definește noțiunea de *activitate ionică*. Activitatea unui ion în soluție nu poate fi obținută experimental (v. 3.1.2.2.). Din această cauză în termodinamica electrochimică se utilizează noțiunea de *activitate medie* sau *termodinamică* ($a_\pm$) exprimată, de exemplu, pentru un electrolit univalent prin:

$$a_\pm = (a_+ \cdot a_-)^{1/2}.$$

În mod similar, nici coeficientul de activitate al unui ion singular nu poate fi determinat experimental, singura mărime accesibilă fiind coeficientul mediu de activitate definit prin:

$$\gamma_\pm = (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2}. \tag{52}$$

Tensiunea electrică relativă a unui electrod pentru o stare a echilibrului electrochimic, astfel ca potențialul chimic al fiecărui constituent participant la reacția de electrod să fie numeric egal cu potențialul chimic standard al acestui constituent, la temperatură și presiune date, se numește *tensiune*

[1] Molaritatea și titrul molar se utilizează rar în electrochimie. Considerînd o cantitate de soluție conținînd 1 000 g de solvent S cu ponderea moleculară M_s și $m_1, m_2, \ldots, m_i, m_j, \ldots, m_t$ moli din speciile dizolvate $1, 2, \ldots, i, j, \ldots, t$, molalitatea speciei i va fi m_i. Titrul molar al acestei specii se exprimă prin:

$$x_i = m_i / \left(\sum_1^t m_j + 1\,000/M_s \right),$$

iar titrul molar al solventului

$$x_s = (1\,000/M_s) / \left(\sum_1^t m_j + 1\,000/M_s \right).$$

Dacă volumul acestor cantități de soluție este V litri, molaritatea speciei i va fi: $C_i = m_i/V$.

electrică standard. Starea echilibrului electrochimic care definește tensiunea electrică standard este aleasă în mod convențional ca fiind acea stare în care activitățile tuturor constituenților participanți la reacția de electrod sînt egale cu unitatea.

Deoarece datele experimentale nu pot fi corelate nemijlocit numai de reacția ce are loc pe electrodul studiat, ci acestea pot fi corelate numai cu reacția totală ce are loc în celulă, rezultă că electrodul de referință al celulei tensiometrice trebuie ca el însuși să se găsească în condițiile stării standard. Se poate deci scrie că tensiunea electrică standard $\mathcal{U}^0$ și tensiunea chimică standard $\mathcal{E}^0$ pentru un electrod studiat cu ajutorul unei celule tensiometrice sînt date de:

$$\mathcal{U}^0 = -\mathcal{E}^0 = \frac{\sum\limits_{(i)} \nu_i \mu_i^0}{z\mathcal{F}} = -\frac{A^0}{z\mathcal{F}} = \frac{\Delta G^0}{z\mathcal{F}}, \tag{53}$$

în care $\sum\limits_{(i)}$ se referă la toți constituenții ce participă la reacția celulei tensiometrice, A^0 este afinitatea chimică standard, iar ΔG^0 entalpia liberă chimică standard a acestei reacții.

Tensiunile electrice standard permit așezarea diferiților electrozi în seria tensiunilor.

Electrodul primar de referință este *electrodul standard de hidrogen*:

$$\mathrm{Pt;H_2\,(1\,atm)/H^+}(a_{H^+}=1).$$

Tensiunea electrică standard a acestui electrod este egală cu zero la toate temperaturile. Tabelele tensiunilor electrice standard se stabilesc însă pentru 25°C.

Adesea sînt utilizate în practică celule tensiometrice în care electrodul standard de hidrogen este înlocuit cu alți electrozi de referință anterior studiați.

În cazul cînd electrodul de referință este electrodul standard de hidrogen, *tensiunea electrică relativă de electrod* se mai numește *potențial relativ de electrod* sau, mai scurt, *potențial de electrod*[1].

---

[1] Se atrage atenția asupra faptului că în timp ce recomandările recente ale Uniunii Internaționale de Chimie Pură și Aplicată (I.U.P.A.C) definește potențialul de electrod ca mai sus, plecînd de la modul de scriere al celulei tensiometrice:

$$\underset{1}{M} \mid \underset{2}{M^{z+}} \parallel \underset{3}{H^+\,(a_{H^+}=1)} \mid \underset{4}{H_2\,(P_{H_2}=1);\,Pt,} \mid \underset{1'}{M}$$

recomandările mai vechi ale aceluiași organism (1953 Stockholm sau 1957 Paris) defineau cu același nume forța electromotoare a celulei:

$$\underset{1}{Pt;\ H_2\,(P_{H_2}=1)} \mid \underset{2}{H^+\,(a_{H^+}=1)} \parallel \underset{3}{M^{z+}} \mid \underset{4}{M} \mid \underset{1'}{Pt.}$$

Evident la echilibru electrochimic cele două mărimi sînt identice $\mathcal{U}_{rev} = \mathcal{E}$.

În legătură cu această diferențiere se obișnuiește adesea să se vorbească despre modul de exprimare „european" cu privire la recomandările recente și despre modul de exprimare „american" cu privire la recomandările din 1953 și 1957.

Dacă se consideră celula tensiometrică:

$$(A) \qquad \underset{1}{Cu} \mid \underset{2}{Cu^{2+}} \parallel \underset{3}{H^+(a_{H^+}=1)} \mid \underset{4}{H_2(P_{H_2}=1)}; \; \underset{}{Pt} \mid \underset{1'}{Cu},$$

(scrisă după sistemul european) valoarea de echilibru (sau reversibilă) a tensiunii electrice relative cu semnul aşa-zis „european" este egală cu afinitatea chimică a reacţiei

$$1/2\ Cu^{2+}+1/2\ H_2 \rightarrow 1/2\ Cu+H^+ \qquad (a)$$

divizată printr-un Faraday.

Reacţia (*a*) este scrisă în sensul unei reduceri şi deci:

$$\mathcal{U}_{rev}=\frac{A_{red}}{\mathcal{F}}=\mathcal{U}_{rev,\ european} \qquad (54)$$

În mod curent, raportul dintre afinitatea de reducere şi unitatea de sarcină luată în valoare absolută se mai numeşte *potenţial de reducere*.

Dacă celula (*A*) este scrisă după sistemul american

$$(B) \qquad \underset{1}{Pt, H_2\,(P_{H_2}=1)} \mid \underset{2}{H^+\,(a_{H^+}=1)} \parallel \underset{3}{Cu^{2+}} \mid \underset{4}{Cu} \mid \underset{1'}{Pt},$$

valoarea de echilibru (sau reversibilă) a tensiunii electrice relative cu semnul aşa-zis „american" este egală cu afinitatea chimică a reacţiei

$$1/2\,Cu+H^+ \rightarrow 1/2\,Cu^{2+}+1/2\,H_2 \qquad (b)$$

divizată printr-un Faraday.

Reacţia (*b*) este scrisă în sensul unei oxidări şi deci:

$$\mathcal{U}_{rev}=\frac{A_{ox}}{\mathcal{F}}=\mathcal{U}_{rev,\ american}. \qquad (55)$$

În mod curent, raportul dintre afinitatea de oxidare şi unitatea de sarcină luată în valoare absolută se numeşte *potenţial de oxidare*.

3.1.2. ACTIVITATEA IONILOR ÎN SOLUŢIE

Activitatea a_i a unui constituent i al unei soluţii este definită în electrochimie, în funcţie de potenţialul chimic al acestui constituent prin relaţia (51):

$$a_i=\exp\frac{(\mu_i-\mu_i^0)}{RT}$$

sau, altfel scris:

$$\mu_i=\mu_i^0+RT\ln a_i, \qquad (56)$$

în care μ_i^0 este potențialul chimic al componentului i într-o stare standard aleasă o dată pentru totdeauna, R constanta universală a gazelor și T temperatura absolută. O dată aleasă starea standard, determinarea potențialului chimic μ_i în raport cu această stare și deci determinarea activității componentului i nu implică dificultăți de ordin experimental dacă acest component este o moleculă neutră din punct de vedere electric. Dimpotrivă, dacă i este particulă încărcată (ion sau electron), nici una din tehnicile cunoscute actual nu permit determinarea celor două mărimi μ_i și a_i. Altfel spus, este necesar, vorbind despre activitate, să se facă distincție între sistemele de faze neconductoare și sistemele de faze conductoare.

3.1.2.1. **Relațiile fundamentale ale termodinamicii pentru sistemele de faze neconductoare.** Potențialul chimic al unui constituent i al unei faze neconductoare este definit prin:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \tag{57}$$

în care G este entalpia liberă a fazei considerate, n_i conținutul său din componentul chimic în moli, iar indicii T, p și n_j arătînd că temperatura, presiunea și conținutul în toți ceilalți constituenți j în afară de i sînt menținute constante.

Entalpia liberă mai poate fi exprimată prin:

$$G = H - TS = E + pV - TS. \tag{58}$$

Ținînd seama de (57) și (58) se poate observa că potențialul chimic are o semnificație clară, deoarece el reprezintă lucrul izoterm și reversibil corijat cu lucrul de expansiune volumică concomitent al fazei, efectuat pentru a introduce un mol din componentul i în faza considerată fără ca temperatura, presiunea și conținutul în toți ceilalți constituenți să varieze.

Alegînd o stare de referință standard potrivită naturii fazei, considerate, relația (56) definește deci în mod precis activitatea a_i a constituentului i. Această mărime este direct comparabilă unor parametri ușor măsurabili ca presiunea parțială, în cazul unei faze gazoase, sau concentrația în cazul unei faze lichide.

O modificare infinit mică, izotermă și izobară a compoziției fazei modifică entalpia liberă cu

$$\mathrm{d}G = \sum_{(i)} \mu_i \, \mathrm{d}\, n_i. \tag{59}$$

Caracterul de funcție omogenă de gradul I pe care-l are entalpia liberă a unei faze în raport cu numărul de moli, permite să se scrie în conformitate cu teorema lui Euler:

$$G = \sum_{(i)} n_1 \, \mu_i. \tag{60}$$

Ținînd seama de (56) și (60) se obține:

$$G = \sum_{(i)} n_i \, \mu_i^0 + \sum_{(i)} n_i \, RT \ln a_i. \tag{61}$$

Scanned with OKEN Scanner

Comparînd relaţia (59) cu diferenţiala totală a lui (60) sau (61) se obţine relaţia cunoscută şi importantă a lui G i b b s - D u h e m

$$\sum_{(i)} n_i \, \mathrm{d}\, \mu_i = 0 \tag{62}$$

$$\sum_{(i)} n_i \, \mathrm{d} \ln a_i = 0 \tag{63}$$

Dacă se divid cei doi termeni ai relaţiei (63) prin numărul total de moli prezenţi se deduce o formă pur intensivă

$$\sum_{(i)} x_i \, \mathrm{d} \ln a_i = 0, \tag{64}$$

în care x_i reprezintă fracţia molară a constituentului i. Această relaţie indică o corespondenţă necesară între toate activităţile unei aceleiaşi faze.

Într-un sistem heterogen, adică format din mai multe faze α, entalpiile lor libere sînt aditive şi se poate scrie:

$$G = \sum_{(i,\alpha)} n_{i,\alpha} \, \mu_{i,\alpha} \tag{65}$$

sau

$$G = \sum_{(i,\alpha)} n_{i,\alpha} \, \mu^0_{i,\alpha} + \sum_{(i,\alpha)} n_{i,\alpha} \, RT \ln a_i, \tag{66}$$

Echilibrul fizic al unui sistem de acest fel cere ca temperaturile şi presiunile tuturor fazelor să fie identice. Pe de altă parte echilibrul de schimb al unui constituent i dintr-o fază α în faza β, cere uniformitatea potenţialului său chimic deoarece, în virtutea principiului II al termodinamicii, entalpia liberă G este minimă la presiune şi temperatură fixe ($\mathrm{d}G = (\mu_{i,\beta} - \mu_{i,\alpha})\, \mathrm{d}\, n_i = 0$) cînd $\mathrm{d}n_i$ moli de i sînt transferaţi din faza α şi β şi deci $\mu_{i,\beta} = \mu_{i,\alpha}$.

Presupunînd că sistemul în cauză este sediul unei reacţii reversibile

$$\nu_1 Y_1 + \nu_2 Y_2 + \ldots \rightleftharpoons \nu_{1'} Y_{1'} + \nu_{2'} Y_{2'} + \ldots$$

se obţine pentru starea de echilibru egalitatea

$$\sum \nu'_i \, \mu'_i = \sum \nu_i \, \mu_i \tag{67}$$

şi, ţinînd seama de (56),

$$\nu_1 \, \mu^0_1 + \nu_2 \, \mu^0_2 - \nu_{1'} \mu^0_{1'} - \nu_{2'} \, \mu^0_{2'} = -RT \ln \frac{a_{1'}^{\nu_{1'}} \cdot a_{2'}^{\nu_{2'}}}{a_1^{\nu_1} \cdot a_2^{\nu_2}} \tag{68}$$

Altfel scris:

$$\frac{a_{1'}^{\nu_{1'}} \cdot a_{2'}^{\nu_{2'}}}{a_1^{\nu_1} \cdot a_2^{\nu_2}} = K\,(T, p), \tag{69}$$

K fiind o constantă caracteristică reacţiei considerate la temperatură şi presiune date. Relaţia (69) este o formă generală a *legii acţiunii maselor* (G u l d b e r g şi W a a g e).

Dacă se consideră o fază gazoasă (în condițiile unui gaz perfect), potențialul chimic al unui constituent i al fazei se exprimă prin:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P_i^0}, \tag{70}$$

P_i fiind presiunea parțială a constituentului i și p_i^0 presiunea sa în starea de referință. Evident, în condițiile gazelor reale presiunile parțiale se vor înlocui prin fugacități. Dacă presiunile parțiale sînt exprimate în atmosfere și alegînd ca stare de referință starea gazului i la 1 atm, (70) devine:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i. \tag{71}$$

Comparînd (71) cu (56) se poate observa că în cazul considerat activitatea a_i se identifică cu presiunea parțială a componentului gazos p_i. Legea acțiunii maselor se poate scrie acum:

$$\frac{P_{1'}^{\nu_{1'}} \cdot P_{2'}^{\nu_{2'}}}{P_1^{\nu_1} \cdot P_2^{\nu_2}} = K(T). \tag{72}$$

Cum starea de referință implică în acest caz alegerea unei presiuni anumite, K nu depinde aici decît de temperatură.

Dacă faza studiată este acum o soluție foarte diluată (un solvent S cu mare exces și un corp dizolvat i în cantitate foarte mică) în echilibru de schimb cu o fază gazoasă (de exemplu aerul atmosferic), fiecare din constituenți va avea același potențial chimic de o parte și alta a suprafeței de separare. Se poate scrie:

$$\mu_i = \mu_{i,gaz}^0 + RT \ln P_i \tag{73}$$

$$\mu_s = \mu_{s,gaz}^0 + RT \ln P_s, \tag{74}$$

unde $\mu_{i,gaz}^0$ și $\mu_{s,gaz}^0$ sînt potențialele standard corespunzătoare în faza gazoasă. Utilizînd *legea lui Henry* exprimată printr-una din formele:

$$\begin{aligned} &\text{I} \quad P_i = P_i^0 \cdot c_i \\ &\text{II} \quad P_i = P_i^{0'} \cdot m_i \\ &\text{III} \quad P_i = P_i^{0''} \cdot x_i \end{aligned} \tag{75}$$

se poate trece în (73) și (74) de la presiunile parțiale în faza gazoasă la concentrații în faza lichidă care sînt mai ușor accesibile experimental. La concentrații mai mari, legea lui Henry nu mai este aplicabilă. În general, la expresia (75) III se utilizează în probleme teoretice, iar (75) I și (75) II în diferite probleme de ordin practic. Este preferabilă expresia (75) II deoarece, spre deosebire de molarități, molalitatea unei soluții nu depinde de temperatură.

Ținînd seama de (75) I, II sau III (73) devine:

$$\mu_i = \mu_{i,gaz}^0 + RT \ln P_i^0 + RT \ln c_i \tag{76}$$

$$\mu_i = \mu_{i,gaz}^0 + RT \ln P_i^{0'} + RT \ln m_i \tag{77}$$

$$\mu_i = \mu_{i,gaz}^0 + RT \ln P_i^{0''} + RT \ln x_i \tag{78}$$

sau

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i \tag{79}$$

$$\mu_i = \mu_i^{0'} + RT \ln m_i \tag{80}$$

$$\mu_i = \mu_i^{0''} + RT \ln x_i. \tag{81}$$

În ceea ce privește potențialul chimic al solventului μ_s, el se obține combinînd (78) cu (64):

$$0 = x_s \mathrm{d}\,\mu_s + \sum RT \mathrm{d}\,x_i = x_s \mathrm{d}\mu_s - RT \mathrm{d}\,x_s,$$

deoarece $x_s + \sum_{(i)} x_i = 1$ și deci $\mathrm{d}\,x_s + \sum_{(i)} \mathrm{d}x_i = 0$.

De unde, prin integrare:

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln x_s. \tag{82}$$

Constanta de integrare μ_s^0 nu este altceva decît potențialul chimic standard al solventului, dacă se consideră ca stare standard starea solventului pur la temperatura și presiunea considerată. Ținînd seama de (74) și (82) se obține *legea tonometrică a lui Raoult*:

$$P = P_s^0 \cdot x_s, \tag{83}$$

în care $P_s^0 = e^{\frac{(\mu_s^0 - \mu_{s,gaz}^0)}{RT}}$ și reprezintă tensiunea de vapori a solventului pur. Această lege este bine verificată experimental.

Comparînd (56) cu (82) se poate observa că în cazul analizat mai sus al soluțiilor foarte diluate, activitatea a_s a solventului S poate fi identificată cu fracția sa molară x_s.

Entalpia liberă G pentru cazul soluțiilor diluate se va exprima deci prin:

$$G = n_s \mu_s^0 + \sum_{(i)} n_i \mu_i^0 + n_s RT \ln x_s + \sum_{(i)} n_i RT \ln m_i, \tag{84}$$

iar legea acțiunii maselor pentru o reacție reversibilă între diferiți dizolvați, în soluții foarte diluate, se scrie:

$$\frac{m_{1'}^{\nu_{1'}} \cdot m_{2'}^{\nu_{2'}}}{m_1^{\nu_1} \cdot m_2^{\nu_2}} = K(T, p). \tag{85}$$

Constanta de echilibru K depinde în acest caz atît de temperatură, cît și de presiune. În general însă, sistemele studiate în mod obișnuit sînt supuse la presiunea atmosferică normală, fapt pentru care adesea nu se consideră influența presiunii asupra lui K.

În cazul soluțiilor mai concentrate în expresiile (84) și (85) concentrațiile molare (m_i) și fracțiile molare (x_s) sînt înlocuite cu activitățile corespunzătoare a_i și a_s.

Scanned with OKEN Scanner

Factorii de corecție ai lui m_i și x_s (sau, altfel spus, raporturile dintre a_i sau a_s și m_i sau x_s) sînt numiți coeficienți de activitate (γ_i). Acești coeficienți de activitate sînt determinați studiind abaterile soluțiilor concentrate de la legea lui Henry sau de la legea lui Raoult, după caz.

3.1.2.2. **Relațiile fundamentale ale termodinamicii pentru sisteme de faze conducătoare.** Trecînd acum la sisteme de una sau mai multe faze conductoare, adică la sisteme proprii electrochimiei, semnificația fizică a multor mărimi discutate mai sus devine incertă.

Astfel, expresia însăși a potențialului chimic redată pentru cazul unui constituent i într-o fază neconductoare prin relația (57) își pierde acum semnificația. În virtutea legilor electrostaticii, interiorul unui conductor este totdeauna neutru din punct de vedere electric, sarcinile necompensate refugiindu-se la periferia sa. Nu poate fi concepută deci o operație de îmbogățire sau diminuare a conținutului unei faze conductoare cu cationi, de exemplu, fără ca o cantitate echivalentă de anioni să diminueze sau să îmbogățească această fază. Se deduce de aici că derivata entalpiei libere (v. 57) a unei faze conductoare în raport cu numărul de moli dintr-un component încărcat i (ion sau electron) nu mai are semnificația clară din cazul unei faze neconductoare. Pentru a da un sens, de data aceasta mai puțin teoretic, expresiei (57) a potențialului chimic al unui component încărcat i într-o fază conductoare, trebuie abandonată termodinamica clasică. Se va apela la termodinamica statistică, care permite, în principiu, să se calculeze funcțiile termodinamice ale unei faze (entropie, energie, entalpie liberă etc.) după gradele de libertate (translație, rotație, vibrație etc.) ale diferitelor sale feluri de particule autonome și ținînd seama de interacțiunile exercitate reciproc între aceste particule [4]. În aceste condiții, expresia (57) nu are decît un caracter matematic. În plus, într-o fază conductoare, în afară de energia de interacțiune dată de forțele coulombiene ce se exercită la distanțe mici (cîteva diametre moleculare) trebuie să se țină seama, de asemenea, de energia electrostatică dată de prezența sarcinilor îndepărtate necompensate aflate la periferia fazei. Acestora le corespunde un potențial electric φ_α care implică pentru componentul i din interiorul fazei o energie $z_i\mathcal{F}\varphi_\alpha$. Această energie de natură electrică face ca derivata (57) să furnizeze nu potențialul chimic μ_i al componentului încărcat considerat, ci potențialul său electrochimic $\bar{\mu}_i$

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i\mathcal{F}\varphi_\alpha. \tag{86}$$

Deoarece în electrochimie avem de a face cu sisteme de mai multe faze formate din soluții de electroliți și metale, chiar dacă se admite că valoarea relativă a potențialului electrochimic $\bar{\mu}_i$ al unui constituent i în una din faze poate fi obținut experimental, neexistînd nici un procedeu de a determina diferențe de potențial între două medii neidentice din punct de vedere chi-

mic, φ este inaccesibil. Neputîndu-se evalua valoarea lui φ, relaţia (86) nu permite deci calcularea potenţialului chimic μ_i şi deci nici relaţia (56) nu permite, la rîndul său, calcularea activităţii a_i.

Noţiunea de activitate a unei particule încărcate electric, deci noţiunea de *activitate ionică*, nu poate fi riguros definită din punct de vedere termodinamic şi nu poate fi accesibilă experimental.

3.1.2.3. Potenţial chimic ionic compensat şi activitate ionică compensată. Pentru a ieşi din impasul legilor riguroase ale termodinamicii în domeniul definirii şi accesibilităţii experimentale a potenţialului chimic ionic şi al activităţii ionice, G. V a l e n s i propune în 1859 [3] noţiunea de *potenţial chimic ionic compensat* $[\mu_i]$, care fără a fi identic cu potenţialul chimic μ_i reprezintă o mărime ce se bucură de următoarele două însuşiri:

— este accesibil experimental;

— substituind μ_i în (60) nu schimbă valoarea entalpiei libere G a unui sistem.

Cu aceste două proprietăţi $[\mu_i]$ permite să se definească în paralel mărimea $[a_i]$, *activitatea ionică compensată* accesibilă deci experimental, prin:

$$[\mu_i]=[\mu_i^0]+RT \ln [a_i]. \tag{87}$$

În aceste condiţii, expresia legii acţiunii maselor (69) devine:

$$\frac{[a_{1'}]^{\nu_{1'}}\,[a_{2'}]^{\nu_{2'}}}{[a_1]^{\nu_1}\,[a_2]^{\nu_2}}=K, \tag{88}$$

fără ca valoarea constantei K să se schimbe.

Ce reprezintă însă potenţialul chimic ionic compensat al lui Valensi? Pentru a defini mai uşor această noţiune este util să se amintească mai întîi noţiunea de *potenţial chimic echivalent* μ_i' al unui ion, ca fiind raportul

$$\frac{\mu_i}{z_i}=\mu_i', \tag{89}$$

în care μ_i este potenţialul chimic molar, iar z_i valoarea numerică a electrovalenţei ionului i.

Expresia entalpiei libere a unei faze conductoare — considerînd ca constituenţi solventul S, moleculele de electrolit nedisociate l şi ionii acestui electrolit i — devine:

$$G=\mu_s n_s+\sum_{(l)}\mu_l n_l+\sum_{(i)}\mu_i' n_i', \tag{90}$$

în care $n_i'=n_i z_i$.

În relaţia (90):

$$\sum_{(i)}\mu_i' n_i'=\sum_{(i)}\mu_i n_i. \tag{91}$$

Această substituire se face pentru a arăta că introducerea într-o fază a unui echivalent de electrolit disociat A_aA_b echivalează cu introducerea simultană a cîte unui echivalent din anionul și cationul acestui electrolit. Un echivalent de electrolit corespunde de fapt la $\frac{1}{z}$ moli, z fiind numărul de legături electrovalente din molecula sa

$$z = a\,z_+ = b\,z_- \text{ sau } \frac{1}{z} = \frac{1}{a\,z_+} = \frac{1}{a\,z_-}.$$

Fără a putea cunoaște experimental potențialele chimice echivalente μ'_+ și μ'_- se poate totuși cunoaște suma $\mu'_+ + \mu'_-$. Dacă se consideră, pe de altă parte, introducerea reversibilă a unui echivalent de electrolit AB și apoi eliminarea reversibilă a unui echivalent de electrolit homoionic $A'B$ sau AB', se pot evalua diferențele $\mu'_A - \mu'_A$, sau $\mu'_B - \mu'_B$,.

Raționamentele de mai sus pot fi puse în aplicare pe cale electrochimică, utilizînd celulele galvanice de tipul:

$$\mathrm{Pt;\ H_2 \,|\, HCl \,|\, AgCl - Ag}$$

sau

$$\mathrm{Pt;\ H_2 \,\Big|\, \begin{matrix} HCl \\ KCl \end{matrix} \Big|\, (K - Hg)}$$

În prima celulă, trecerea unui faraday de la stînga la dreapta îmbogățește soluția cu un echivalent de H^+ și un echivalent Cl^-. În cea de-a doua celulă, trecerea unui faraday de la stînga la dreapta îmbogățește soluția cu un echivalent de H^+ dar sustrage din soluție concomitent un echivalent de K^+.

Se alege acum un electrolit convențional $A'B'$ numit *electrolit compensator*. Pentru a evita unele anomalii pe care le-ar putea manifesta relațiile termodinamice în conformitate cu paradoxul lui G i b b s, este necesar a presupune că $A'B'$ nu este unul din constituenții normali ai fazei considerate. Dacă din motive de ordin practic alegerea implică un ion A' sau B' prezent în fază se poate totuși considera că $A'B'$ este o combinație a izotopilor A' și B' cu proprietăți practic identice cu A' și B' (evident, cu excepția celor legate de entropie). Este necesar, în mod egal, de a considera o fază auxiliară care nu diferă de faza studiată decît prin adăugarea unei cantități n' de echivalenți de electrolit compensator $A'B'$. Dacă entalpia liberă G se poate evalua pentru faza auxiliară, nu rămîne decît a face ca n' să tindă către 0 pentru a obține mărimea corespunzătoare fazei studiate.

Potențialul chimic compensat echivalent al unui cation A se definește acum prin:

$$[\mu'_A] = \mu'_A + \frac{1}{2}\mu'_{B'} - \frac{1}{2}\mu'_{A'} \qquad (92)$$

$[\mu'_A]$ are o semnificație experimentală imediată, deoarece se poate introduce în faza considerată un echivalent de cationi A, introducînd în același timp un echivalent de anioni B' sau eliminînd un echivalent de cationi A'. În definiția (92) se presupune că s-au folosit deopotrivă ambele metode.

În mod similar definiției (92) se poate scrie pentru potențialul chimic compensat echivalent al unui anion B, avînd aceeași semnificație experimentală ca mai sus:

$$[\mu'_B]=\mu'_B+\frac{1}{2}\mu'_{A'}-\frac{1}{2}\mu'_{B'}. \tag{93}$$

Pe de altă parte, pentru electrolitul compensator se poate scrie:

$$[\mu'_{A'}]=[\mu'_{B'}]=\frac{\mu'_{A'}+\mu'_{B'}}{2}. \tag{94}$$

Introducerea a dn' echivalenți din electrolitul neutru AB într-o fază conductoare se poate efectua fără a modifica compoziția obținută printr-o dublă operație corespunzînd la introducerea compensată a dn' echivalenți de cationi A, apoi a dn' echivalenți de anioni B. Electrolitul compensator se introduce de fapt în aceste operații, tot atît cît se elimină, deoarece cîștigul dn' de A este însoțit de un cîștig $\frac{dn'}{2}$ în B' și o pierdere $\frac{dn'}{2}$ în A', în timp ce cîștigul dn' de B este însoțit de un cîștig $\frac{dn'}{2}$ în A' și o pierdere $\frac{dn'}{2}$ în B'.

Dar, orice introducere a unui echivalent de AB implică un lucru:

$$\mu'_A+\mu'_B=\left(\mu'_A+\frac{1}{2}\mu'_{B'}-\frac{1}{2}\mu'_{A'}\right)+\left(\mu'_B+\frac{1}{2}\mu'_{A'}-\frac{1}{2}\mu'_{B'}\right)$$

$$\mu'_A+\mu'_B=[\mu'_A]+[\mu'_B]. \tag{95}$$

Ținînd seama de (95) expresia entalpiei libere (90) se poate scrie:

$$G=\mu_s n_s+\sum_{(l)}\mu_l n_l+\sum_{(i)}[\mu'_i]n'_i. \tag{96}$$

Trecînd acum de la potențialele chimice ionice echivalente compensate la potențialele chimice ionice compensate ($[\mu_i]=z_i[\mu'_i]$) se obține:

$$G=\mu_s n_s+\sum_{(l)}\mu_l n_l+\sum_{(i)}[\mu_i]n_i. \tag{97}$$

Ținînd seama de expresia (87) se poate scrie în final:

$$G=\mu^0_s n_s+\sum_{(l)}\mu^0_l n_l+\sum_{(i)}[\mu^0_i]n_i+n_s RT\ln a_s+$$

$$+\sum_{(l)}n_l RT\ln a_l+\sum_{(i)}n_i RT\ln[a_i]. \tag{98}$$

Legea acțiunii maselor se deduce deci și în acest caz, în funcție de activitățile ionice compensate, fără ca valoarea constantei de echilibru K să sufere vreo schimbare.

SOLUȚII DE ELECTROLIȚI IDEALE

Se numește *soluție diluată ideală*, o soluție care satisface legea tonometrică a lui Raoult. Această definiție dată de M. P a u l [5], [6] se bazează pe faptul că legea lui Raoult este bine verificată atît pentru soluțiile ordinare, cît și pentru soluțiile de electroliți.

Utilizînd relația G i b b s-D u h e m, care stabilește o corelație între toate potențialele chimice ale unei faze și admițînd introducerea compensată a unui ion în această fază, se poate scrie:

$$dG=\mu_s\, dn_s+\sum_{(l)}\mu_l\, dn_l+\sum_{(i)}[\mu_i]dn_i. \tag{99}$$

Din relația (99) comparată cu (97), se deduce

$$n_s\, d\mu_s+\sum_{(l)}n_l\, dn_l+\sum_{(i)}n_i\, d[\mu_i]=0. \tag{100}$$

Este de preferat, în electrochimie, să se considere o cantitate de soluție conținînd 1 000 g de solvent, n_l și n_i devenind astfel molalitățile corespunzătoare m_l și m_i ale diferiților constituenți dizolvați. În aceste condiții (100) devine:

$$\frac{1\,000}{M_s}d\,\mu_s+\sum_{(l)}m_l\,d\,\mu_l+\sum_{(i)}m_i\,d[\mu_i]=0 \tag{101}$$

sau

$$m_s\,RT\frac{dx_s}{x_s}+\sum_{(l)}m_l\,d\mu_l+\sum_{(i)}m_i\,d[\mu_i]=0. \tag{102}$$

Ținînd seama de caracterul limită al acestei relații se poate confunda x_s cu unitatea fiind vorba de soluții foarte diluate (se poate neglija deci molalitatea speciilor disociate în raport cu aceea a solventului). Pe de altă parte:

$$x_s+\sum_{(l)}x_l+\sum_{(i)}x_i=1 \tag{103}$$

și

$$dx_s=-\sum_{(l)}dx_l-\sum_{(i)}dx_i=-\sum_{(l)}\frac{dm_l}{m_l}-\sum_{(i)}\frac{dm_i}{m_i}. \tag{104}$$

Relația (102) se poate scrie deci sub forma:

$$\sum_{(l)}\left(m_l\frac{\partial\mu_l}{\partial m_l}-RT\right)dm_l+\sum_{(i)}\left(m_i\frac{\partial[\mu_i]}{\partial m_i}-RT\right)dm_i=0. \tag{105}$$

Se deduce că:

$$\frac{\partial\mu_l}{\partial\ln m_l}=RT \tag{106}$$

și

$$\frac{\partial[\mu_i]}{\ln m_i}=RT. \tag{107}$$

Prin integrare (106) și (107) devin:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln m_i \tag{108}$$

$$[\mu_i] = [\mu_i^0] + RT \ln m_i \tag{109}$$

μ_i^0 și $[\mu_i^0]$ fiind constantele de integrale asimilabile cu potențialele chimice standard corespunzătoare.

Comparînd relațiile (108) și (109) cu (56) și (87) se trage concluzia că pentru soluțiile diluate ideale, activitățile sau activitățile compensate sînt identice cu molalitățile. Ținînd seama de (98) se poate scrie expresia entalpiei libere a unei soluții diluate ideale sub forma:

$$G = n_s(\mu^0 + RT \ln x_s) + \sum_{(l)} n_l(\mu^0 + RT \ln m_l) + \\ + \sum_{(i)} n_i([\mu_i^0] + RT \ln m_i). \tag{110}$$

Noțiunea de potențial chimic compensat și activitate ionică compensată permit deci o extindere a legilor termodinamicii la soluțiile diluate.

Trebuie subliniat faptul că pentru soluțiile foarte diluate despre care s-a vorbit în cele de mai sus, activitatea compensată $[a_i]$ a unui ion i este independentă de electrolitul compensator ales $(A'B')$. Alegerea unui electrolit compensator nu trebuie explicitată deci în cazul soluțiilor diluate ideale.

SOLUȚII DE ELECTROLIȚI REALE

În cazul soluțiilor de electroliți reale, deci nu prea diluate (soluții la care legea Raoult nu se mai verifică), trebuie luat în seamă efectul de interacțiune al ionilor, efect care se exprimă cu ajutorul coeficienților de activitate. Expresia potențialului chimic poate fi ca atare despărțită în felul următor:

— o parte ideală

$$\mu_i^{ideal} = \mu_i^0 + RT \ln m_i; \tag{111}$$

— și o parte corespunzătoare interacțiunii ionice

$$\tilde{\mu}_i = RT \ln \gamma_i. \tag{112}$$

Partea ideală este calculabilă dacă se cunoaște m_i. Partea corespunzătoare interacțiunii ionice este inaccesibilă experimental fără cuplarea cu contribuția unui alt ion de semn contrar destinat să mențină neutralitatea electrică a fazei. De exemplu, pentru un mol de electrolit A_aB_b disociat corespunde lucrul de interacțiune

$$a\tilde{\mu}_A + b\tilde{\mu}_B = RT \ln \gamma_A^a \cdot \gamma_B^b = RT \ln \gamma_{\pm AB}^{a+b}. \tag{113}$$

În expresia (113) $\gamma_{\pm AB}$, numit coeficient mediu de activitate al ionului

electrolitului A_aB_b, reprezintă media geometrică a coeficienților de activitate ai anionului și cationului:

$$\gamma_{\pm AB}=(\gamma_+^a\cdot\gamma_-^b)^{\frac{1}{a+b}}. \tag{114}$$

Coeficienții medii de activitate sînt singurii accesibili experimental. Se poate deci defini, fără însă a se putea măsura un *potențial ionic echivalent de interacțiune*:

$$\tilde{\mu}_i'=\frac{\tilde{\mu}}{z_i}=RT\ln\gamma_i^{1/z_i}. \tag{115}$$

Introducerea în faza considerată a unui echivalent de electrolit A_aB_b corespunde deci lucrului de interacțiune, susceptibil de a fi măsurat:

$$\tilde{\mu}_A'+\tilde{\mu}_B'=RT\ln\gamma_+^{1/z+}\cdot\gamma_-^{1/z-}=RT\ln\gamma_+^{a/z}\cdot\gamma_-^{a/z}. \tag{116}$$

Făcînd apel din nou la un electrolit compensator $(A_a'B_b')$ se vor defini în mod analog potențialelor chimice ionice echivalente compensate, un *potențial de interacțiune echivalent compensat*, accesibil experimental. Acest potențial poate fi exprimat, pentru cation și pentru anion, prin relațiile:

$$[\tilde{\mu}_A']=\tilde{\mu}_A'+\frac{1}{2}\tilde{\mu}_{B'}'-\frac{1}{2}\tilde{\mu}_{A'}' \tag{117}$$

$$[\tilde{\mu}_B']=\tilde{\mu}_B'+\frac{1}{2}\tilde{\mu}_{A'}'-\frac{1}{2}\tilde{\mu}_{B'}' \tag{118}$$

Și deci, pentru un electrolit A_aB_b:

$$[\tilde{\mu}_A']+[\tilde{\mu}_B']=\tilde{\mu}_A'+\tilde{\mu}_B'=RT\ln\gamma_\pm^{(a+b)/z}. \tag{119}$$

Relația (119) arată că valoarea entalpiei libere a unei faze conductoare reale (soluție de electroliți reală) nu se schimbă cînd se înlocuiesc în expresia sa termenii corectivi $n_i'\tilde{\mu}_i'$ prin $n_i'[\tilde{\mu}_i']$.

Ținînd seama de (116), (117) și (118) se poate scrie pentru electrolitul compensator că:

$$[\tilde{\mu}_{A'}']=[\tilde{\mu}_{B'}']=\frac{1}{2}(\tilde{\mu}_{A'}'+\tilde{\mu}_{B'}')=RT\ln\gamma_\pm^{(a'+b')/z'}. \tag{120}$$

Pe de altă parte se pot defini prin:

$$[\mu_i']=RT\ln[\gamma_i], \tag{121}$$

coeficienții de activitate ionici compensați $[\mu_i']=z_i[\tilde{\mu}_i']$.

Acești coeficienți de activitate compensați depind de electrolitul compensator, deoarece pentru un cation, A de exemplu,

$$[\tilde{\mu}_A']=\tilde{\mu}_A'+\frac{1}{2}\tilde{\mu}_{B'}'-\frac{1}{2}\tilde{\mu}_{A'}'=(\tilde{\mu}_A'+\tilde{\mu}_{B'}')-$$

$$-\frac{1}{2}(\tilde{\mu}_{A'}'+\tilde{\mu}_{B'}')=RT\ln\frac{\gamma_{\pm AB'}^{(a+b)/z}}{\gamma_{\pm A'B'}^{(a'+b')/2z'}} \tag{122}$$

sau pentru un anion, B de exemplu,

$$[\tilde{\mu}'_B] = \tilde{\mu}'_B + \frac{1}{2}\tilde{\mu}'_{A'} - \frac{1}{2}\tilde{\mu}'_{B'} = (\tilde{\mu}'_B + \tilde{\mu}'_{B'}) -$$

$$- \frac{1}{2}(\tilde{\mu}'_{A'} + \tilde{\mu}'_{B'}) = RT \ln \frac{\gamma_{\pm A'B}^{(a+b)/z}}{\gamma_{\pm A'B'}^{(a'+b')/2z'}} \tag{123}$$

sau:

$$[\mu'_A] = z_A[\tilde{\mu}'_A] = RT \ln \frac{\gamma_{\pm AB'}^{(a+b)/a}}{\gamma_{\pm AB'}^{(a'+b')z_A/2z}} \tag{124}$$

$$[\mu'_B] = z_B[\tilde{\mu}'_B] = RT \ln \frac{\gamma_{\pm A'B}^{(a+b)/b'}}{\gamma_{\pm A'B'}^{(a'+b')z_B/2z'}}. \tag{125}$$

De unde se duce că:

$$[\gamma_A] = \frac{\gamma_{\pm AB'}^{(a+b)/a}}{\gamma_{\pm A'B'}^{(a'+b')z_A/2z}} \tag{126}$$

$$[\gamma_B] = \frac{\gamma_{\pm A'B}^{(a+b)/b}}{\gamma_{\pm A'B'}^{(a'+b')z_B/2z'}}. \tag{127}$$

Pentru ionii electrolitului compensator A' şi B', se obţine considerînd (126) şi (127) cu $a=a'$; $b=b'$; $z_A=z_{A'}$; $z_B=z_{B'}$ şi remarcînd că:

$$\frac{z'_A}{z'} = \frac{1}{a'}; \frac{z'_B}{z'} = \frac{1}{b'}:$$

$$[\gamma_{A'}] = \gamma_{\pm A'B'}^{(a'+b')/2a'} \tag{128}$$

$$[\gamma_{B'}] = \gamma_{\pm A'B'}^{(a'+b')/2b'} \tag{129}$$

Dacă electrolitul compensator este format din ioni cu electrovalenţă egală în valoare aritmetică (de exmeplu, KCl, $CuSO_4$), $a'=b'=1$ şi deci:

$$[\gamma_{A'}] = [\gamma_{B'}] = \gamma_{\pm A'B'} \tag{130}$$

O dată ales electrolitul compensator, coeficienţii de activitate comparativi sînt în principiu accesibili experienţei, deoarece determinarea lor se reduce la determinarea unor coeficienţi medii de activitate.

Alegînd, de exemplu, KCl ca electrolit compensator se regăseşte ipoteza emisă de MacInnes [7], conform căreia în toate mediile:

$$\gamma_{K^+} = \gamma_{Cl^-} = \gamma_{\pm KCl}. \tag{131}$$

Noțiunea de activitate compensată a lui Valensi a permis nu numai o interpretare rațională a măsurărilor într-un domeniu de mare importanță practică cum este cel al pH-ului, dar deschide perspective excelente în electrochimia experimentală. Metodele potențiometrice de determinare a constantelor analitice vor avea de cîștigat enorm, conducînd în condiții experimentale impuse în lumina noțiunii de activitate compensată, la mărimi cu semnificație exactă atît din punct de vedere termodinamic, cît și experimental.

Primele aplicații ale noțiunii de activitate ionică compensată au fost făcute în domeniul standardizării măsurărilor de pH în soluții concentrate [7—9] și în amestecuri alcool-apă [10—12] și în domeniul măsurării tensiunilor relative de electrod [13].

Problema activității ionilor individuali și accesibilitatea ei experimentală a făcut obiectul și a numeroase alte cercetări pe o cale cu totul diferită [14—18]. Ideea fundamentală care stă la baza acestor cercetări este faptul că anumiți schimbători de ioni se comportă ca membrane semipermeabile pentru o singură specie ionică, anion sau cation, dacă concentrația sa în ioni ficși este suficient de mare în raport cu concentrația electrolitului. Dacă o astfel de membrană, de exemplu cationică, separă două soluții de concentrații diferite, electrolitul nu poate difuza deoarece pentru menținerea electroneutralității o dată cu cationul trebuie să difuzeze și anionul, iar aceasta nu este posibil. Dar fiind dat faptul că apa poate difuza, o egalizare a concentrațiilor de cele două părți ale membranei este posibilă și, în consecință, poate să apară o tensiune dată prin $\frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{a_1}{a_2}$ (a_1 și a_2 fiind cativitățile ionice ale ionului difuzabil de cele două părți ale membranei). O posibilitate de măsurare a activității unui ion individual apare ca urmare a acestor cercetări, utilizînd o celulă de forma:

$$\mathrm{Hg;\ Hg_2Cl_2}\left|\begin{matrix}\mathrm{KCl}\\(sat)\end{matrix}\right|\begin{matrix}MX\\c_1\end{matrix}\Bigg\|\begin{matrix}MX\\c_2\end{matrix}\left|\begin{matrix}\mathrm{KCl}\\(sat)\end{matrix}\right|\mathrm{Hg_2Cl_2;\ Hg}$$

pentru care se poate scrie:

$$\mathcal{E} = \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{a_1}{a_2}. \qquad (132)$$

Evident, este necesar ca tensiunile joncțiunilor lichide să fie nule sau să poată fi neglijate în comparație cu erorile experimentale și este necesar de asemenea să se cunoască activitatea ionului studiat într-una din cele două semicelule. Dacă condiția secundă este ușor de obținut prin folosirea unei soluții suficient de diluate pentru ca coeficientul de activitate ionică să poată fi calculat cu ajutorul uneia din relațiile lui Debye-Hückel, prima condiție nu este totdeauna realizată în practică. În cazurile în care cele două condiții sînt respectate, s-a putut demonstra că atît ipoteza lui MacInnes ($\gamma_{K^+} = \gamma_{Cl^-} = \gamma_{\pm KCl}$) cît și teoria activității ionice compensate a lui Valensi se verifică experimental.

Scanned with OKEN Scanner

ECUAȚIA DEBYE-HÜCKEL

După teoria soluțiilor de electroliți tari emisă de Debye, fiecare ion este înconjurat în soluție de o „atmosferă ionică" a cărei sarcină totală este opusă celei a „ionului central". Atmosfera ionică se formează ca urmare a interacțiunilor coulombiene între ionul central și ionii înconjurători și a mișcării termice a acestor ioni. Interacțiunile ionice determină, din cauza atracției dintre ioni, o diminuare a potențialului chimic al electrolitului în raport cu valoarea sa corespunzătoare unei soluții ideale de aceeași concentrație. Această diminuare este măsurată de *coeficientul de activitate* al electrolitului pentru care Debye, plecînd de la ecuația diferențială a lui Poisson din electrostatică și principiul lui Maxwell-Boltzmann, dă expresia simplă:

$$\ln \gamma = \frac{-qk}{1+k\mathring{a}_i}, \tag{133}$$

în care:

$q = \frac{e^2}{2\varepsilon KT}$ (e — sarcina ionului; ε — constanta dielectrică a solventului; K și T avînd semnificațiile uzuale);

$k = 4(\pi q n)^{1/2}$ (n — concentrația în număr de ioni pe cm^3) și $\mathring{a}_i$ — parametrul dimensional al ionului (diametrul de minimă apropiere între ioni).

Cum $k \sim n^{1/2}$, cînd concentrația este foarte mică, expresia lui $\ln\gamma$ tinde către legea limită a lui Debye

$$\ln \gamma \to -qk \sim qn^{1/2}. \tag{134}$$

Teoria lui Debye a fost reluată și numeroase extinderi au fost propuse și verificate în practică. Dintre acestea se remarcă lucrările lui Hückel [19—20], Gronwall, La Mer, Sandved [21] Bjerrum [22] și Onsager [23].

Dintre formulările date expresiei coeficientului de activitate, cea mai des utilizată este totuși formula semiempirică a lui Debye-Hückel dată în 1925 [24] și valabilă pentru soluții apoase cu o concentrație pînă la 1 mol/l (la temperatura de 25°C):

$$\lg \gamma_i = \frac{0{,}5091\, z_i^2 \sqrt{I}}{1+0{,}3286\, \mathring{a}_i \sqrt{I}} + \beta_i I, \tag{134}^{1)}$$

în care I reprezintă tăria ionică a soluției ($I = \frac{1}{2}\sum_{(i)} z_i^2 c_i$), z_i — sarcina ionului, c_i — molaritatea, $\mathring{a}_i$ — parametrul dimensional al ionului și β_i un factor numeric. Coeficienții numerici 0,5091 și 0,3286 sînt dați în (134) pentru 25°C.

---

[1] Coeficienții numerici ai expresiei (134) sînt deduși din constantele fundamentale ale lui Birges [25] și corespund valorilor lui Owen și Brinkley [26].

Ei depind de temperatură și de constanta dielectrică a solventului. Relația (134) poate fi scrisă și sub forma:

$$-\lg\gamma_i = \frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B\mathring{a}_i \sqrt{I}} = -\beta_i I. \qquad (135)$$

Coeficienții A și B pot fi calculați pentru diferite temperaturi cu ajutorul relațiilor

$$A = \left(\frac{2\pi N d}{1\,000}\right)^{1/2} \frac{e^3}{2{,}3026\, k^{3/2}} \frac{1}{(\varepsilon T)^{3/2}} = \frac{(1.8246 \cdot 10^6)\, d}{(\varepsilon T)^{3/2}}$$

$$B = \left(\frac{8\pi N e^2 d}{1\,000\, k}\right)^{1/2} \frac{1}{(\varepsilon T)^{1/2}},$$

în care:

ε este constanta dielectrică a solventului;
T — temperatura absolută;
d — densitatea solventului;
k — constanta gazelor perfecte per mol;
N — numărul lui Avogadro.

Coeficientul β_i nu este realmente o constantă, ci o funcție complicată de concentrație, variațiile lui fiind însă foarte mici. β_i este numit adesea *parametrul de salifiere*.

Parametrul dimensional $\mathring{a}_i$ se poate evalua prin metoda R. F u o s s și L. O n s a g e r [27] sau metoda R. F u o s s [28] pornind de la conductibilitatea soluțiilor.

Relația (134) mai poate fi scrisă și sub forma:

$$\lg \gamma_i = -0{,}5091\, z_i^2 \sqrt{I} + (0{,}1673\, z_i^2 \mathring{a}_i + \beta_i)\, I, \qquad (136)$$

care este echivalentă cu

$$\lg \gamma_i = -\frac{0{,}5091\, z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 0{,}3286\left(\mathring{a}_i + \frac{\beta_i}{0{,}1673 z_i^2}\right)\sqrt{I}}. \qquad (137)$$

Relația (137) justifică validitatea celei de-a doua aproximări a relației Debye-Hückel, pentru soluții cu concentrații pînă la $I = 0,1$, în care se substituie parametrul dimensional $\mathring{a}_i$ prin așa-numitul pseudodiametru de apropiere $\mathring{a}_i'$

$$\mathring{a}_i' = \mathring{a}_i + \frac{\beta_i}{0{,}1673\, z_i^2}. \qquad (138)$$

Deci (137) poate fi scrisă:

$$\lg \gamma_i = -\frac{0{,}5091\, z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 0{,}3286\, \mathring{a}_i' \sqrt{I}}. \qquad (139)$$

Considerînd cîteva valori uzuale ale parametrilor $\mathring{a}_i$ şi β_i şi calculînd valorile corespunzătoare pentru $\mathring{a}'_i$ (tabela 3.1) se poate observa o bună concordanţă cu valorile experimentale. În timp ce $\mathring{a}_i$ are în general valori între 2,5 şi 5,5 Å, pseudodiametrul $\mathring{a}'_i$ are valori între 2,5 şi 6,5 A.

Tabela 3.1

Parametrii dimensionali $\mathring{a}_i$ şi $\mathring{a}'_i$ pentru cîteva soluţii apoase la 25°C

Electrolit	$\mathring{a}_i$	β_i	$\mathring{a}'_i$ calculat	$\mathring{a}'_i$ experimental
KCl	3,8	0,020	3,9	4,1
NaCl	4,0	0,052	4,3	4,4
HCl	4,3	0,133	5,1	5,6
HJ	5,0	0,197	6,2	—
LiCl	5,1	0,165	6,1	—
CsJ	2,9	0,000	2,9	—

O comparaţie între relaţiile Debye-Hückel (134) şi (139) utilă în lucrările de electrochimie este arătată în figura 3.1. adaptată după M a r o n n y şi V a l e n s i [13]. În această figură s-a reprezentat grafic termenul 0,059155 lg $\gamma_\pm$(care corespunde contribuţiei potenţiometrice a coeficientului de activitate al ionului presupus univalent şi care caracterizează un electrod) în funcţie de radicalul tăriei ionice a soluţiei (I).

Au fost alese în această reprezentare grafică cazurile extreme ale HI ($\mathring{a}_\pm$=6,2 Å) şi CsJ ($\mathring{a}_\pm$=2,9 Å), cazul mijlociu al KCl ($\mathring{a}_\pm$=4,1 Å) şi cîteva cazuri ale unui electrolit de molaritate fixă în prezenţa altor electroliţi.

Concluziile care se desprind din acest grafic sînt:

— dreapta obţinută utilizînd prima aproximaţie a lui Debye-Hückel (134) este tangentă la origină, comună tuturor curbele obţinute utilizînd cea de a doua aproximaţie Debye-Hückel (139);

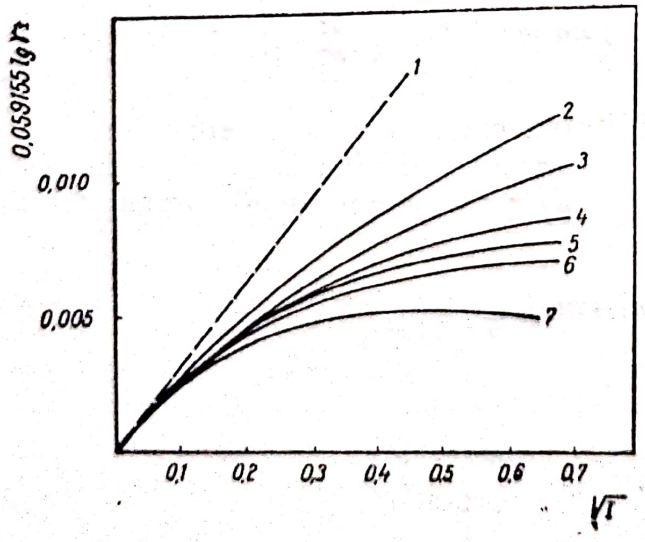


Fig. 3.1. Contribuţia potenţiometrică a coeficientului de activitate $\gamma_\pm$ în funcţie de tăria ionică a soluţiei:
1 — relaţia (134); *2* — CsI; *3* — KCl; *4* — HCl în KCl; *5* — HCl în NaCl; *6* — HCl în LiCl; *7* — HI.

— la o tărie ionică $I=0{,}01$ ($\sqrt{I}=0{,}1$) contribuția potențiometrică a coeficientului $\gamma_{\pm}$ nu variază pentru diferite valori posibile ale parametrului $\mathring{a}_{\pm}$ decît cu $\pm 0{,}0002$ V în jurul valorii medii de 0,0026 V;

— la o tărie ionică $I=0{,}1$ ($\sqrt{I}=0{,}316$) abaterea în aceleași condiții este de $\pm 0{,}0012$ V în jurul valorii medii de 0,0062 V

Unii autori [29] [30] preferă să utilizeze în lucrările lor, pentru calculul coeficienților de activitate, ecuația Gronwall — La Mer — Sandved [21]:

$$\ln \gamma_i = -\frac{(z_i e)^2}{2\varepsilon KT}\cdot\frac{\mathbf{K}}{1+10^{-8}\,\mathbf{K}\,\mathring{a}_i} - \ln(1+0{,}002\,m\,M_1) + \\ +10^{24}\left[\frac{(z_i e)^2}{\mathring{a}_i \varepsilon KT}\right]^3\left(\frac{1}{2}X_3 - 2\,Y_3\right) + 10^{40}\left[\frac{(z_i e)^2}{\mathring{a}_i \varepsilon KT}\right]^5\left(\frac{1}{2}X_5 - 4\,Y_5\right), \qquad (140)$$

în care

z_i — valența ionului;
e — sarcina electronului;
ε — constanta dielectrică a solventului;
K — constanta gazelor perfecte;
T — temperatura absolută;
$\mathbf{K}$ — o funcție de concentrație;
M_1 — greutatea moleculară a solventului;
X_3, Y_3, X_5, Y_5 — funcții de $\mathbf{K}\mathring{a}_i$.

Această ecuație a fost utilizată îndeosebi pentru calculul coeficienților de activitate în soluții neapoase sau amestecuri de solvenți.

3.1.3. ELECTROZI UTILIZAȚI ÎN MĂSURĂRILE POTENȚIOMETRICE

3.1.3.1. Potențial relativ de electrod. Măsurările potențiometrice destinate determinării constantelor analitice de echilibru utilizează, în principiu, celule electrochimice a căror schemă poate fi, în mod general, reprezentată prin:

$$\underbrace{\underset{1}{Metal}\ |\ \underset{2}{Electrolit}}_{a}\ \|\ \underbrace{\underset{3}{Electrolit}\ |\ \underset{4}{Metal}}_{c}\ |\ \underset{1'}{Metal}$$
$$\qquad\qquad b \qquad\qquad\qquad d$$

în care electroliții *2* și *3* pot fi în unele cazuri identici.

Ansamblurile:

$$\underset{1}{Metal}\ |\ \underset{2}{Electrolit}$$

și

$$\underset{4}{Metal}\ |\ \underset{3}{Electrolit}$$

sînt numite *semicelule electrochimice* sau *electrozi* ai celulei.

Scanned with OKEN Scanner

Necesitatea adăugării metalului *1'* decurge din faptul că în stadiul actual al cunoştinţelor teoretice şi practice ale electrochimiei, nu există nici un mijloc de a măsura diferenţe de potenţial electric interior (tensiuni Galvani) între două faze diferite. Pentru simplificarea scrierii, adesea metalul 1' nu mai este indicat în schemele celulelor.

Tensiunea electromotoare globală a unei celule electrochimice este suma algebrică a tensiunilor chimice la interfazele *a*, *b*, *c* şi *d* şi este o măsură a energiei libere globale a reacţiei celulei. La rîndul său, reacţia globală a celulei este suma reacţliior parţiale care au loc la interfazele celulei. Evident şi energia liberă globală va fi suma energiilor libere a tuturor proceselor parţiale. Variaţia parţială a energiei într-un proces electrochimic corespunde deci unei tensiuni chimice. Dacă o astfel de tensiune între două faze diferite în contact este cunoscută, ea poate servi ca punct de reper pentru oricare altă tensiune. Este suficient, în principiu, pentru aceasta, ca electrodul cu potenţial cunoscut să fie combinat cu electrodul studiat pentru a forma o celulă electrochimică. În realitate, electrochimia nu dispune la ora actuală, aşa cum s-a mai arătat, de o metodă certă, nemijlocită de determinare sau de calcul al unei tensiuni Galvani între două faze diferite şi deci a unui potenţial de electrod, deşi au fost întreprinse numeroase studii în acest sens.[1]

Problema potenţialului absolut de electrod nefiind încă rezolvată se recurge la măsurări în raport cu un reper arbitrar adoptat la propunerea lui Nernst şi reprezentat prin electrodul standard de hidrogen căruia i se atribuie, la toate temperaturile şi în toate mediile, un potenţial standard egal cu zero. Această convenţie ascunde însă în sine o eroare gravă. A considera că potenţialul electrodului de hidrogen este zero la orice temperatură, înseamnă a considera implicit că energia liberă a reacţiei electrochimice a acestui electrod este independentă de temperatură. Evident acest lucru nu poate corespunde realităţii, ceea ce împiedică corelarea riguroasă a măsurărilor potenţiometrice efectuate la diferite temperaturi.

De cele mai multe ori electrodul de hidrogen este înlocuit cu alţi electrozi de referinţă (electrodul Ag; $AgCl\,|\,Cl^-$; Hg; $Hg_2Cl_2\,|\,Cl^-$ etc.) cărora li se atribuie, la diferite temperaturi, un potenţial calculat din valoarea corespunzătoare la 25°C şi *coeficientul de temperatură al potenţialului.*

La rîndul său, noţiunea de coeficient de temperatură al potenţialului este ea însăşi insuficient definită şi chiar diferit considerată de electrochimişti. După unii autori acest coeficient de variaţie al potenţialului cu temperatura este mărimea $\frac{d\varepsilon}{dt}$, în care $d\varepsilon$ este diferenţa între tensiunile electromotoare a două celule identice, cu electrod de hidrogen, fiecare izotermă la temperaturile $t°$ (25°C) şi $t°+dt$. Este uşor de înţeles că o astfel de definiţie este bazată

[1] Se atrage atenţia asupra unor erori care au fost făcute în literatura de specialitate prin considerarea unui electrod de Hg la maximumul curbei sale capilare ca un electrod cu potenţial nul.

H. Oel şi H. Strehlow [31] au arătat clar că în realitate este vorba de un electrod de sarcină nulă ci nu de un electrod cu potenţial nul.

direct pe convenția sus-amintită, conform căreia potențialul standard al electrodului de hidrogen este nul la toate temperaturile. Coeficientul de temperatură al potențialului evaluat pe această cale include, în realitate, variația cu temperatura nu numai a potențialului electrodului considerat dar și a electrodului de hidrogen însuși.

După alți autori, coeficientul de temperatură al potențialului de electrod se definește plecînd de la celule neizoterme cu doi electrozi identici, unul la temperatura $t°$ (25°C) și celălalt la $t°+dt$ · $d\varepsilon$ este deci egal cu tensiunea acestei celule. În acest din urmă caz $d\varepsilon$ include *tensiunea de termodifuziune* în electrolitul celulei și deci nu reprezintă exclusiv coeficientul de temperatură căutat. O dovadă a lipsei de consistență a celor două definiții este faptul că valorile obținute pe aceste două căi nu sînt niciodată identice. Trebuie deci să se specifice totdeauna dacă este vorba de *coeficient de temperatură izoterm sau neizoterm*. După G. M i l a z z o [32] este preferabil să se utilizeze coeficienții de temperatură neizotermi, deoarece aceștia, fără a avea o semnificație precisă, sînt raportați totuși la un singur punct de reper, adică la potențialul electrodului standard de hidrogen la 25°C. Măsurări ale coeficienților de temperatură ai potențialelor de electrod pentru electrozii de referință au fost efectuate de numeroși autori [33—35].

Un alt inconvenient al folosirii potențialului electrodului standard de hidrogen ca punct de reper în scara potențialelor de electrod este și imposibilitatea de a corela nemijlocit măsurările potențiometrice în solvenți diferiți, alții decît apa. A corela aceste măsurări luînd ca bază potențialul electrodului standard de hidrogen egal cu zero în solventul respectiv, înseamnă a păstra toate inconvenientele expuse mai sus în cazul soluțiilor apoase. A face această corelare în raport cu potențialul electrodului standard de hidrogen în apă, ceea ce pare mult mai util din punct de vedere practic, înseamnă a accepta un grad încă mai mare de incertitudine.

Potențialul normal de electrod, de exemplu al unui metal monovalent, depinde de energia liberă a reacției:

$$\frac{1}{2}\,H_2+M^+_{solv}\rightarrow H^+_{solv}+M. \qquad (141)$$

Aceste energii sînt perfect definite din punct de vedere termodinamic pentru diferiți solvenți. Datorită faptului că ionii ce participă la reacția (141) sînt solvatați, pentru a corela potențialele de electrod în diferiți solvenți trebuie să se aleagă un punct de reper astfel ca diferența între aceste tensiuni pentru un același element în doi solvenți diferiți să corespundă energiei libere de transfer al ionului elementului considerat dintr-un solvent în altul. Sînt necesare deci *energiile de solvatare ionice*, ori aceste mărimi nu sînt direct accesibile. Cunoștințele actuale ale termodinamicii permit măsurarea numai a energiilor de solvatare globale ale electrolitului în ansamblu. Principial este vorba de același impas întîlnit în cazul activității ionilor individuali.

Admițînd energia de solvatare a ionului Rb^+ ca fiind invariabilă în diferiți solvenți, P l e s k o v [56] a indicat o posibilitate de corelare a tensiunilor de electrod în diferiți solvenți. Ipoteza lui Pleskov nu este însă pe deplin

verificată în practică, deoarece, desi ionul de rubidiu are dimensiuni mari, este puţin polarizabil şi nu are tendinţa de a forma complecşi, energia sa de solvatare în diverşi solvenţi nu este perfect invariabilă [37].

Dar însăşi la temperatura de 25°C şi în soluţie apoasă determinarea potenţialelor normale de electrod întîmpină greutăţi, datorită faptului că reacţia globală a celulei folosite nu poate fi despărţită necondiţionat în reacţiile parţiale, care au loc în cele două semicelule şi sînt dependente una de alta. Calculul potenţialului unui electrod din tensiunea electromotoare a celulei în care acest electrod este cuplat cu un electrod de hidrogen necesită cunoaşterea activităţii fiecăruia din ionii electrolitului. Folosirea activităţii medii permite eventual determinarea tensiunii electromotoare în condiţii standard a celulei dar nu permite determinarea nemijlocită a potenţialelor standard de electrod. Se apelează în acest sens în mod convenţional la relaţia semiempirică a lui Debye-Hűckel pentru calcularea coeficienţilor de activitate ionică.

Toate considerentele de mai sus, impun, în consecinţă, un caracter puternic convenţional al măsurărilor potenţiometrice, ceea ce a condus la adoptarea unor standardizări care din greşeală sînt adesea pierdute din vedere la interpretarea rezultatelor electrochimice experimentale în domeniul chimiei soluţiilor.

Cunoaşterea ipotezelor convenţionale ce stau la baza măsurărilor potenţiometrice pare să depăşească scopul acestei cărţi, totuşi însuşirea lor deplină este utilă oricărui chimist ce foloseşte aceste măsurări. În acest mod el va fi ferit de erorile întîlnite adesea la interpretarea şi corelarea datelor furnizate de experienţă.

3.1.3.2. Electrozi reversibili în raport cu ionii metalelor. În această clasă sînt incluşi electrozii alcătuiţi din metalul propriu-zis M introdus în soluţia ionilor săi M^{z+}. Între metal şi ionii corespunzători se stabileşte echilibrul:

$$M^{z+} + ze \rightleftharpoons M. \qquad (142)$$

Potenţialul unui astfel de electrod, numit şi *electrod de speţa întîi*, reprezentat schematic prin

$$\underset{1}{M} \mid \underset{2}{M^{z+}},$$

este redat prin relaţia lui Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln a_{M^{z+}} \qquad (143)$$

Pentru ca potenţialul unui electrod metalic reversibil în raport cu ionii săi, să fie reproductibil şi stabil, este necesar ca reacţiei electrodice (142) să nu i se alăture alte reacţii secundare. Interacţiunea metalului cu moleculele solventului, acţiunea oxigenului, a bioxidului de carbon sau a altor gaze dizolvate în soluţie, conduc la alterarea suprafeţei electrodului şi deci la funcţionarea anormală care nu mai urmează relaţia (143). O funcţionare

anormală se constată adesea și la electrozii metalelor ce pot exista în trepte de valență diferite. Aceste anomalii sînt mai mari sau mai mici în funcție de valoarea constantelor echilibrelor secundare de tip:

$$M^{z+} + M \rightleftharpoons 2\ M^{(z-1)+}. \tag{144}$$

Astfel, electrozii de Au | Au^{3+} sau Cu | Cu^{2+} pot fi utilizați cu rezultate satisfăcătoare deoarece constantele echilibrelor:

$$2\ Au + Au^{3+} \rightleftharpoons 3\ Au^{+}$$

și

$$Cu + Cu^{2+} \rightleftharpoons 2\ Cu^{+},$$

au valori relativ mici: 10^{-10} respectiv 10^{-6}.

Electordul de Hg | Hg^{2+} pe care are loc reacția secundară de reducere:

$$Hg + Hg^{2+} \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$$

a cărei constantă de echilibru este $10^{2,2}$ nu poate funcționa satisfăcător. Un procent de aproximativ 99% din ionii Hg^{2+} sînt reduși la Hg_2^{2+}. Reduceri mult mai accentuate suferă ionii de Tl^{3+}, Sn^{4+}, Pb^{4+} care practic nu pot exista în soluție în prezența metalului.

Dintre electrozii metalici cea mai bună reproductibilitate și stabilitate o are electrodul de argint care a fost larg utilizat în studiul echilibrelor de formare ale complecșilor și produselor de solubilitate ale sărurilor greu solubile de argint. O serie de alți electrozi metalici (indicați în tabela 3.2.) au fost de asemenea larg utilizați în măsurări potențiometrice de constante de echilibru.

Tabela 3.2

Electrozi de tip M M^{z+} utilizați în studiul echilibrelor de formare ale complecșilor

Electrod	Bibliografie	Electrod	Bibliografie
Au | Au^{+}	[38]	Cu | Cu^{2+}	[45]
Au | Au^{3+}	[38], [39]	Hg | Hg_2^{2+}	[46]
Ag | Ag^{+}	[40] [41] [42]	Hg | Hg^{2+}	[47]
Cd | Cd^{2+}	[43]	Pb | Pb^{2+}	[48]
Cu | Cu^{+}	[44]	Pd | Pd^{2+}	[49] [50]

Acțiunea reacțiilor secundare pe electrozii metalici poate fi diminuată prin utilizarea de *electrozi micști*. Electrozii micști pot fi alcătuiți fie din amestecul mecanic a două metale, fie din soluția solidă a acestora.

Într-un amestec mecanic, cristalele celor două metale pure se găsesc amestecate ca într-un eutectic. Între aceste cristale metalice în contact, abstracție făcînd de potențialele de contact, nu apare o diferență de potențial și deci la echilibru potențialul ambelor metale față de soluție va fi același. Dacă se consideră, de exemplu, un electrod din Zn și Cd, într-o soluție de $ZnSO_4$,

echilibrul se realizează în momentul în care potențialul zincului în raport cu soluția va fi egal cu potențialul cadmiului în raport cu soluția. Potențialul fiecăruia dintre cele două metale este determinat de concentrația ionilor corespunzători din soluție. Concentrația cadmiului în soluția de $ZnSO_4$ este inițial egală cu zero și deci va fi necesar ca din electrod să treacă în soluție o cantitate de ioni de cadmiu pînă la egalarea celor două potențiale. Ionii de cadmiu se vor forma datorită reacției:

$$Zn^{2+} + Cd \rightleftharpoons Cd^{2+} + Zn, \qquad (145)$$

care va diminua concomitent concentrația ionilor de Zn^{2+} din soluție. La echilibrul se poate scrie:

$$\varepsilon^{o}_{Cd} + 0{,}029 \lg [Cd^{2+}] = \varepsilon^{o}_{Zn} + 0{,}029 \lg [Zn^{2+}]$$

sau

$$\lg \frac{[Cd^{2+}]}{[Zn^{2+}]} = \frac{\varepsilon^{o}_{Zn} - \varepsilon^{o}_{Cd}}{0{,}029} = \frac{-0{,}76 + 0{,}40}{0{,}029} = -12{,}4 \qquad (146)$$

Din relația (146) rezultă că potențialul zincului și al cadmiului în raport cu soluția devin egale cînd $Cd^{2+}/\ Zn^{2+} = 1/10^{12{,}4}$. Cantitatea de cadmiu care trece din electrod în soluție este foarte mică și, evident, conform reacției (145) este egală cu cantitatea de zinc care trece din soluție pe electrod. Diminuarea concentrației ionilor de zinc din soluție este ca atare neînsemnată. Electrodul mixt Zn-Cd se comportă deci ca un electrod de zinc pur.

Raportul final al concentrațiilor de Zn^{2+} și Cd^{2+} din soluție este dictat, așa cum s-a arătat, de valorile potențialelor standard ale celor două metale. Concentrația infinit mică de ioni de cadmiu care trec în soluție în cazul analizat se datorește diferenței apreciabile între potențialele standard ale zincului și cadmiului. Comparînd valorile potențialelor standard ale celor două metale și ținînd seama de comportarea electrodului mixt se trage concluzia că un astfel de electrod *se comportă ca un electrod al metalului mai puțin nobil* în stare pură.

Dacă metalele care constituie electrodul mixt formează o soluție solidă, raționamentul de mai sus rămîne același, iar electrodul mixt se comportă în mod similar. Formarea aliajului propriu-zis este însoțită de o scădere a potențialului chimic și deci potențialele standard ale ambelor metale vor fi mai pozitive în aliaj decît în stare pură.

Potențialul unui electrod mixt în care cele două metale formează un aliaj se comportă deci ca un electrod al metalului mai puțin nobil dar va depinde și de concentrația acestui metal în aliajul electrodic.

Din clasa electrozilor metalici micști fac parte electrozii de amalgam. Din cauza potențialului standard puternic pozitiv al mercurului, acesta poate fi considerat ca metalul inert.

Datorită unor proprietăți convenabile ca:

— stare lichidă la un număr mare de amalgame și deci posibilitatea reînnoirii suprafeței prin utilizarea unui electrod picător;

Scanned with OKEN Scanner

— difuzie rapidă a atomilor de metal depus pe electrod și deci atingerea rapidă a echilibrului;

— ușurința în preparare;

electrozii de amalgam au căpătat o largă utilizare în măsurările potențiometrice. Chiar și metalele foarte active, care reacționează ușor cu apa sau alți solvenți obișnuiți (metalele alcaline și alcalino-teroase), pot forma electrozi de amalgam reversibili în raport cu ionii acestor metale.

Dezavantajele electrozilor de amalgam sînt:

— oxidarea rapidă în aer a majorității lor, ceea ce necesită păstrarea lor în vase închise sub atmosferă inertă și îndepărtarea oxigenului din soluțiile de analizat;

— variația potențialului standard cu concentrația metalului electrodic în amalgam, ceea ce necesită o etalonare a electrodului în fiecare serie de măsurări;

— valoarea potențialului de electrod nu mai respectă relația lui N e r n s t (143) la concentrații ale ionului metalic mai mici de 10^{-3}—10^{-4} ioni gram la litru.

În tabela 3.3 sînt dați cîțiva electrozi de amalgam care au fost utilizați în studiul echilibrelor chimice în soluție.

Electrozii de amalgam sînt preparați prin dizolvarea metalului de înaltă puritate în mercur purificat, după indicațiile din polarografie sau prin depunerea prin electroliză a metalului pe un catod de mercur.

Etalonarea electrozilor de amalgam se face prin măsurarea tensiunii electromotoare a unei celule fără transport formată din electrodul de amalgam, o soluție de concentrație cunoscută a unui electrolit (clorura metalului din amalgam) și un electrod de argint-clorură de argint. Pentru etalonarea unui electrod de amalgam de potasiu [62] se utilizează, de exemplu, celula:

$$K—Hg \mid KCl(m) \mid AgCl; Ag$$

pentru care se poate scrie

$$\varepsilon_K^0 = \mathcal{E} + \varepsilon_{Ag;\,AgCl}^0 - 0{,}11831 \lg m - 0{,}11831 \lg \gamma_{\pm KCl}. \qquad (147)$$

Dacă se cunoaște coeficientul de activitate $\gamma_{\pm KCl}$ și se măsoară $\mathcal{E}$, ecuația(147) permite calcularea potențialului standard al electrodului de amalgam de potasiu. Această etalonare trebuie făcută înaintea oricărei serii de măsurări potențiometrice în care se utilizează electrodul de amalgam.

Din categoria electrozilor micști fac parte și *electrozi de gaz*, care pot fi considerați ca soluții ale gazului respectiv într-un metal nobil. U n astfel de electrod se comportă ca un electrod al gazului și este reversibil în raport cu ionii acestuia. Metalul

Tabela 3.3

Electrozi de amalgam utilizați în studiul echilibrelor chimice în soluție

Electrod	Reversibil în raport cu ionul	Bibliografie
K—Hg	K^+	[51]
Na—Hg	Na^+	[52]
Cu—Hg	Cu^{2+}	[53]
Cd—Hg	Cd^{2+}	[54]
Zn—Hg	Zn^{2+}	[55] [56]
Pb—Hg	Pb^{2+}	[57]
Sn—Hg	Sn^{2+}	[58]
In—Hg	In^{3+}	[59]
Te—Hg	Te^+	[60]
Bi—Hg	Bi^{3+}	[61]

Scanned with OKEN Scanner

nobil care dizolvă gazul poate avea uneori și rolul de catalizator al procesului de ionizare a gazului. Electrozi de acest tip se pot obține pentru hidrogen, clor, oxigen etc. Potențialul unui electrod de gaz reversibil în raport cu ionii săi este totodată dependent și de presiunea parțială a gazului.

Între gazul dizolvat în metalul nobil și gazul propriu-zis se stabilește un echilibru de distribuție. Potențialul chimic al gazului poate fi scris:

$$\mu_{X_2}=\mu^{\circ}_{X_2}+RT\ln P_{X_2}, \tag{148}$$

în care P_{X_2} este presiunea parțială a gazului X_2 considerat.

Dacă procesul reversibil de ionizare al gazului ce are loc pe electrod este de forma

$$X-e \rightleftharpoons X^+,$$

sau

$$X+e \rightleftharpoons X^-,$$

potențialul electrodului va fi, de exemplu, pentru primul echilibru:

$$\varepsilon=\frac{\mu_{X^+}-\frac{1}{2}\mu_{X_2}}{\mathcal{F}}=\frac{\mu^0_{X^+}}{\mathcal{F}}+\frac{RT}{\mathcal{F}}\ln a_{X^+}-\frac{\mu^0_{X_2}}{2\mathcal{F}}-\frac{RT}{2\mathcal{F}}\ln P_{X_2}. \tag{149}$$

Grupînd termenii constanți se poate scrie:

$$\varepsilon=\varepsilon^{\circ}+\frac{RT}{\mathcal{F}}\ln\frac{a_{X^+}}{\sqrt{P_{X_2}}}. \tag{150}$$

La presiunea parțială a gazului de 1 atm, termenul ε° este constant și se numește potențialul standard al electrodului de gaz X_2. Din relația (150) se poate observa că potențialul de electrod variază în mică măsură cu presiunea gazului, această mărime fiind sub semnul radical. O variație de 10% a presiunii modifică potențialul cu 1,2 mV. Această variație este totuși apreciabilă în măsurările potențiometrice necesare studiului echilibrelor chimice în soluție. Din această cauză, la astfel de măsurări se face totdeauna o corecție de temperatură, aducînd valorile potențialelor măsurate la valoarea corespunzătoare pentru $P_{X_2}=1$ atm. În acest mod potențialele considerate sînt dependente numai de activitatea în soluție a ionilor X^+.

Dintre electrozii de gaz, *electrodul de hidrogen* este cel mai mult utilizat în potențiometrie. El va fi descris în secțiunea 5.1.3.3 împreună cu alți electrozi reversibili în raport cu ionii de hidrogen.

Electrozi reversibili în raport cu cationii sînt de asemenea *electrozi de speța a treia* formați dintr-un metal M, o sare greu solubilă a acestuia MX; o sare greu solubilă a unui alt metal dar cu anion comun cu prima $M'X$ și soluția ionilor M'^{z+}. Un astfel de electrod este, de exemplu, electrodul:

$$Zn;\ \ Zn\,C_2O_4,\ \ Ca\,C_2O_4\ |\ Ca^{2+}$$

reversibil în raport cu ionii de calciu. Potențialul acestui electrod este de fapt determinat de concentrația ionilor de zinc din soluție. Ionii de zinc

provin din disocierea oxalatului de zinc care se dizolvă corespunzător produsului său de solubilitate ($L_{ZnC_2O_4}$). Solubilitatea oxalatului de zinc depinde însă de concentrația ionilor $C_2O_4^{2-}$ existenți în soluție prin disocierea oxalatului de calciu dizolvat potrivit produsului său de solubilitate ($L_{CaC_2O_4}$). Concentrația oxalatului de calciu este, la rîndul său, dictată de concentrația ionilor de calciu. În ultimă analiză, concentrația ionilor de zinc care determină potențialul de electrod depinde de concentrația ionilor de calciu. Exprimînd dependența concentrației ionilor de zinc de concentrația ionilor de calciu, ținînd seama de produsele de solubilitate ale celor doi oxalați, se poate scrie, în final, expresia potențialului de electrod:

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Zn} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{L_{ZnC_2O_4}}{L_{CaC_2O_4}} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln [Ca^{2+}]$$

sau, grupînd termenii constanți și trecînd la activități:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln a_{Ca^{2+}}, \qquad (151)$$

în care ε° este potențialul standard al electrodului considerat.

Reproductibilitatea și stabilitatea potențialului acestui tip de electrozi nu sînt însă satisfăcătoare, din care cauză aceștia sînt foarte rar folosiți pentru studiul echilibrelor chimice în soluție.

3.1.3.3. Electrozi reversibili în raport cu ionii de hidrogen.

a) *Electrodul de hidrogen.* Semicelula

$$Pt;\ H_2 \mid H^+$$

folosită pe scară largă în măsurările potențiometrice este numită *electrod de hidrogen*. Reacția care are loc pe acest electrod este un proces reversibil de oxide-reducere

$$H^+ + e \rightleftharpoons 1/2\ H_2\,(g)\ (1\ atm),$$

în care ionii de hidrogen, sînt în echilibru cu hidrogenul molecular dizolvat, prin intermediul electronilor dintr-un metal nobil, de obicei platin sau paladiu. Potențialul său este dat de relația (149), care devine în acest caz:

$$\varepsilon_H = \frac{\mu_{H^+} - \frac{1}{2}\mu_{H_2}}{\mathcal{F}} = \frac{\mu^0_{H^+}}{\mathcal{F}} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a_{H^+} - \frac{\mu^0_{H_2}}{2\mathcal{F}} - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln P_{H_2} \qquad (152)$$

Pentru o presiune parțială a hidrogenului gazos constantă, ecuația (152) se poate scrie sub forma:

$$\varepsilon_H = \varepsilon^0_H + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a_{H^+}. \qquad (153)$$

Evident, ε conținînd termenul $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln (\sqrt{P_{H_2}})^{-1}$ este dependent de presiunea parțială a hidrogenului gazos.

În condiții standard: $P_{H_2}=1$ atm ε^0_H este considerat ca potențialul standard al electrodului de hidrogen.

Dacă activitatea ionilor de hidrogen a_{H^+} este egală cu unitatea $\varepsilon_H=\varepsilon^0_H$. Prin convenție potențialul standard al electrodului de hidrogen este considerat egal cu zero și constituie etalonul primar al tuturor măsurărilor potențiometrice.

În condiții standard electrodul de hidrogen este scris schematic:

$$Pt;\ H_2\ (1\ atm)/H^+\ (a_{H^+}=1).$$

Convenția $\varepsilon^0_H=0$ implică inconveniente majore în cazul măsurărilor potențiometrice la diferite temperaturi sau în solvenți diferiți (v. 3.1.2.1).

Ținînd seama de convenția $\varepsilon^0_H=0$, relația (153) devine:

$$\varepsilon_H=\frac{RT}{\mathcal{F}}\ln a_{H^+}. \tag{154}$$

Dependența potențialului unui electrod de hidrogen de concentrația ionilor de hidrogen din soluție reprezentată grafic în coordonate semilogaritmice ε_H-pH este o dreaptă cu panta:

$$\frac{d\varepsilon_H}{d(pa\,H)}=-\frac{2{,}3026\ RT}{\mathcal{F}}. \tag{155}$$

Termenul $\frac{d\varepsilon_H}{d(pa\,H)}$ se numește *sensibilitatea electrodului* de hidrogen sau *răspunsul teoretic la* pH. El are valoarea — 0.05916 V/pH la 25°C. Răspunsul la pH al electrodului de hidrogen observat experimental are aceeași valoare cu cel teoretic în toată gama de pH.

Relația (153) poate fi scrisă și sub forma:

$$\varepsilon_H=-0{,}05916\ (pa\mathrm{H}), \tag{156}$$

care arată că potențialul electrodului de hidrogen devine mai negativ cînd paH-ul soluției crește și invers.

De asemenea, potențialul electrodului de hidrogen devine mai negativ cînd presiunea parțială a hidrogenului gazos crește. Presiunea parțială a hidrogenului gazos depinde, la rîndul său, de presiunea atmosferică în momentul efectuării măsurării.

Dacă se măsoară tensiunea electromotoare a unei celule cu electrod de hidrogen, la o presiune atmosferică diferită de 1 atm, valoarea obținută trebuie corectată cu variația corespunzătoare a potențialului acestui electrod cu presiunea. Ținînd seama de ultimul termen al relației (152), termenul de corecție al tensiunii electromotoare cu presiunea poate fi redat prin:

$$\Delta\mathcal{G}=\frac{2{,}3026\,RT}{2\mathcal{F}}\lg\frac{760}{P_{H_2}}. \tag{157}$$

Presiunea parțială a hidrogenului gazos P_{H_2} este dependentă de presiunea atmosferică (p) și tensiunea de vapori a soluției (p_S):

$$P_{H_2}=p-p_S. \tag{158}$$

Dacă soluția este diluată, tensiunea de vapori a acesteia este considerată ca fiind practic egală cu tensiunea de vapori a solventului.

Corecțiile $\Delta\mathscr{E}$ calculate cu relația (157) pentru soluții apoase sînt tabelate pentru presiuni cuprinse între 720 și 775 mm Hg între 0 și 95°C (v. anexa nr 3.1)

H i l l s și I v e s [63] au atras atenția asupra faptului că la măsurări potențiometrice de mare precizie trebuie să se țină seama și de procesul de suprasaturare cu hidrogen datorită excesului de presiune necesar pentru a face să barboteze hidrogenul gazos în soluție. Această suprasaturare nu corespunde însă exact excesului de presiune calculat, considerînd adîncimea imersării barbotorului în soluție. Constatînd că suprasaturarea cu hidrogen corespunde unui exces virtual de presiune egal cu 0,43 din excesul real de presiune, autorii au stabilit pe cele semiempirică termenul de corecție $\frac{0{,}4\,h}{1{,}36}$.

Relația (158) pentru soluțiile apoase devine în acest caz:

$$P_{H_2} = p - p_{H_2O} + \frac{\omega_1 \cdot h}{\omega_2}, \qquad (159)$$

unde h este adîncimea imersării barbotorului în soluție (în milimetri), iar ω_1 și ω_2 sînt două constante ce depind de temperatură. La 25°C $\omega_1 = 0{,}4$ și $\omega_2 = 13{,}6$. Dacă corecția datorită fenomenului de suprasaturare nu este considerată, erorile ce se comit sînt pentru $h = 5$ cm de 0,03 mV la 25°C și de 0,2 mV la 95°C.

În cazul unor celule de forme neadecvate sînt posibile erori cauzate de un efect de subsaturare a soluției cu hidrogen gazos. Această subsaturare este datorată unui echilibru între soluția de la suprafața electrodului și părții din restul soluției, care din cauza formei neadecvate a celulei nu sînt saturate cu hidrogen.

Electrodul de hidrogen este utilizat în celulele electrochimice împreună cu electrozii de referință ca cei de Hg/Hg_2Cl_2, Cl^- sau $Ag/AgCl$, Cl^-. În astfel de celule electrodul de hidrogen constituie electrodul negativ la toate valorile normale de pH și, ca atare, corecțiile $\Delta\mathscr{E}$ trebuie adunate la tensiunea electromotoare a celulei.

În cazul măsurărilor potențiometrice de precizie înaltă trebuie luat în seamă și faptul că hidrogenul gazos nu se comportă ca un gaz ideal, așa cum presupune starea standard termodinamică. În cazul ideal la presiunea de 1 atm, fugacitatea trebuie să fie egală cu unitatea, dar acest lucru nu este riguros observat la hidrogen.

Fugacitatea p^* se definește prin relația:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{p^*}{p^0}. \qquad (160)$$

Dacă presiunea standard p^0 (1 atm) este egală cu fugacitatea potențialul chimic μ devine egal cu valoarea standard μ^0.

Deoarece

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m, \qquad (161)$$

în care V_m este volumul molar exprimat prin

$$V_m = \left(\frac{RT}{P}\right) + B \tag{162}$$

B fiind un coeficient liniar dependent de temperatură) prin integrarea ecuației (161), ținînd seama de (162), se obține:

$$\mu_{P=P} = \mu_{P=P^0} + \mathrm{RT}\ \ln\frac{P}{P^0} + BP - BP^0. \tag{163}$$

Comparînd (160) și (163) se deduce că:

$$\mu^0 = \mu_{P=P^0} - BP^0 \tag{164}$$

și

$$RT \ln\frac{P}{P^0} + B\,P = RT \ln\left(\frac{\not p^*}{P^0}\right), \tag{165}$$

ceea ce arată că

$$\ln \not p^* = \ln P + \frac{BP}{RT} \tag{166}$$

sau

$$\not p^* = P e^{BP/RT} \tag{167}$$

Pentru hidrogen, coeficientul B se poate determina din relația:

$$B = 17{,}42 - \frac{3{,}147\cdot 10^2}{T} - \frac{2{,}111\cdot 10^5}{T^2}\ [\mathrm{cm^3.mol^{-1}}], \tag{168}$$

și odată B cunoscut, se poate calcula fugacitatea $\not p^*$ din relația (167). Valorile obținute pentru presiunea de 1 atm la temperaturi între 0° și 100°C sînt mai mari decît unitatea.

Folosind apoi relația:

$$\Delta\mathcal{G} = \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \not p^* \tag{169}$$

se calculează corecțiile potențialului electrodului de hidrogen datorate comportării neideale a hidrogenului gazos. În tabela 3.4 sînt date după G. I a n z [63] valorile corecțiilor $\Delta\varepsilon$ la cîteva temperaturi între 0° și 100°C.

Dacă măsurările cu electrodul de hidrogen se efectuează la presiuni mari, comportarea neideală a hidrogenului gazos conduce la erori însemnate. De asemenea, la presiuni foarte mari trebuie să se țină seama și de variația de volum a componentelor celulei, care influențează potențialul de electrod conform relației:

$$\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\cdot P}\right)_T = -\frac{\Delta V}{n\mathcal{F}}, \tag{170}$$

în care ε este tensiunea electromotoare a celulei și ΔV variația de volum ce însoțește reacția celulei o dată cu variația de presiune.

Variația tensiunii electromotoare a unei celule cu electrod de hidrogen în funcție de presiune se poate calcula cu ajutorul relației:

$$\mathcal{E}_P = \mathcal{E}_{1\ atm} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln P + 5{,}37.10^{-4}(P-1) + 1{,}7.10^{-8}(P^2-1). \quad (171)$$

care dă valori concordante cu experiența pînă la 600 atm.

Tabela 3.4

Corecțiile potențialului electrodului de hidrogen datorate comportării neideale a hidrogenului [63]

t (°C)	B (cm³ mol⁻¹)	p^* (P=1 atm)	$\Delta\varepsilon$ v.10⁻⁶
0	13,44	1,00060	7,1
25	13,99	1,00057	7,3
50	14,43	1,00054	7,6
100	15,06	1,00049	7,9

În general domeniul de presiune în care au fost efectuate măsurări cu electrodul de hidrogen este cuprins între 0,01 atm [67] și 1 000 atm [68].

Electrodul de hidrogen poate fi de asemenea utilizat la temperaturi ridicate. Au fost efectuate în acest sens măsurări de tensiune electromotoare pînă la 95°C de R. Bates [69] și pînă la 250°C de R. Greeley [70].

În ceea ce privește gama de concentrații în acid sau bază tare la care se pot efectua măsurări precise cu electrodul de hidrogen, acesta depășește limitele scării normale de *p*H. Au fost efectuate măsurări ale t.e.m. a unor celule cu electrod de hidrogen, conținînd pînă la 4 mol. l^{-1} hidroxid alcalin sau pînă la 17,5 mol. l^{-1} acid sulfuric [66].

Suportul metalic al electrodului de hidrogen este de obicei o placă de platin sau paladiu cu grosimea de 0,4—0,5 mm și o suprafață de 1 cm sudată la un fir de platin fixat într-un tub de sticlă. Amănunte utile privind forma și construcția electrozilor de platin sînt date în lucrările lui R. Bates [64] și G. Ianz [63].

Pentru o mărire a activității catalitice suportul metalic al electrodului de hidrogen este acoperit cu un strat de negru de platin. Această acoperire se face prin depunerea electrolitică a platinei pe suportul electrodului, dintr-o soluție de acid hexacloroplatinic timp de 1—2 min, la o densitate de curent catodic de 50—100 mA cm^{-2} [65].

Aspectul și grosimea depunerii electrolitice de negru de platin nu influențează în general reversibilitatea electrodului de hidrogen în raport cu ionii de hidrogen. Straturile groase de negru de platin măresc timpul de atingere a echilibrului și deci de stabilizare a potențialului de electrod și măresc viteza de reducere catalitică a unor substanțe prezente în soluția analizată.

Uneori este recomandată utilizarea electrozilor de paladiu sau platin acoperiți cu negru de paladiu. Acești electrozi au o acțiune catalitică redusă în raport cu electrozii de negru de platin. Prin utilizarea electrozilor de negru

de paladiu reducerea cu hidrogen a unor substanţe organice (care se reduc puternic pe negru de platin) devine neglijabilă. Astfel, măsurarea *p*H-ului în soluţii de biftalat de potasiu nu este posibilă în cazul utilizării electrozilor de hidrogen, avînd ca suport negru de platin, dar devine posibilă prin utilizarea electrozilor cu suport de negru de paladiu.

Hidrogenul gazos necesar saturării soluţiei de electrolit în celulele cu electrod de hidrogen, trebuie să fie de o puritate corespunzătoare. Gazele inerte, ca azotul, nu au o acţiune chimică asupra procesului electrodic dar ele influenţează potenţialul de electrod prin schimbarea presiunii parţiale a hidrogenului gazos.

Gaze active ca bioxidul de carbon, oxigenul, au acţiune chimică directă asupra procesului electrodic sau asupra soluţiei de electrolit. Astfel, bioxidul de carbon poate schimba simţitor valoarea concentraţiei ionilor de hidrogen din soluţie, iar oxigenul fiind redus pe electrodul de platin dă naştere unei reacţii electrochimice secundare, care, evident, influenţează potenţialul de electrod.

Efectul oxigenului asupra potenţialului electrodului de hidrogen a fost studiat de A. L o r c h [71], care a observat o deplasare a acestui potenţial $\Delta\varepsilon$ în sens pozitiv. În figura 32, este ilustrată deplasarea potenţialului electrodului de hidrogen în prezenţa oxigenului, reprezentîndu-se variaţia tensiunii electromotoare de polarizare în funcţie de curentul catodic. Valorile $\Delta\varepsilon$ nu sînt însă dependente direct de concentraţia oxigenului în soluţie sau de presiunea parţială a acestui gaz în celulă, ci ele depind deopotrivă de activitatea catalitică a electrodului. Prezenţa oxigenului în celulă aduce şi o scurtare a vieţii electrodului de hidrogen. O purificare perfectă este deci necesară pentru hidrogenul gazos utilizat în celule electrochimice cu electrod de hidrogen. Procedeul adecvat de purificare al hidrogenului este amănunţit descris în lucrările citate [63], [64], [65].

b) *Electrodul de sticlă.* Deşi electrodul de hidrogen permite determinarea nemijlocită a concentraţiei ionilor de hidrogen în condiţii de perfectă reproductibilitate, el este totuşi aproape în exclusivitate înlocuit de electrodul de sticlă în măsurările curente de *p*H. Folosit pentru prima dată în 1906 de M. C r e m e r, electrodul de sticlă a căpătat o largă utilizare abia în ultimele două decenii, o dată cu perfecţionarea electrometrelor cu tuburi electronice.

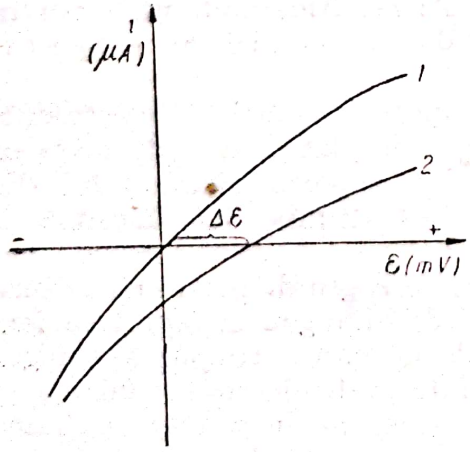


Fig. 3.2. Influenţa oxigenului asupra potenţialului electrodului de hidrogen: 1 — Hidrogen pur; 2 — Hidrogen şi oxigen.

Necesitatea efectuării măsurilor cu aparate electronice este datorită rezistenţei electrice interioare foarte mari a acestor electrozi, ceea ce constituie, de fapt, unul din dezavantajele majore în comparaţie cu electrodul de hidrogen.

Electrodul de sticlă face parte din clasa electrozilor cu membrană, utilizarea sa în măsurările de *p*H bazîndu-se pe faptul că potenţialul care apare

la interfaza soluției-membrană este determinat de concentrația ionilor de hidrogen din soluție. Totuși, așa cum se va arăta în cele ce urmează, dependența potențialului electrodului de sticlă de concentrația ionilor de hidrogen urmează o lege suficient definită într-o gamă de concentrații mult restrînsă în comparație cu electrodul de hidrogen. Această gamă de concentrații este situată în scara normală de pH și se întinde de la $p\mathrm{H} \approx 1$ la $p\mathrm{H} \approx 11$. Studii amănunțite asupra comportării electrodului de sticlă în soluții puternic acide și puternic bazice au arătat o dependență anormală a acestui electrod și posibilitățile de corectare a măsurărilor în astfel de soluții.

Electrodul de sticlă este alcătuit dintr-un balon de sticlă (adesea forma sa diferă) în care se introduc: *O soluție tampon* cu un pH cunoscut și un *electrod de referință intern*.

Sticla de electrozi are o compoziție specială care îi asigură calități necesare ca: sensibilitate la variațiile de pH, rezistență electrică convenabilă în raport cu posibilitățile instrumentelor de măsură, durabilitate în timp și higroscopicitate ridicată necesară procesului de schimb ionic. O astfel de sticlă produsă industrial sub denumirea de „Schott 4073 III" sau „Corning 0,15" are următoarea compoziție: SiO_2 72,2%; CaO 6,4%, Na_2O 21,4%.

În sticla de electrod, cationii sodiu și calciu sînt menținuți prin forțe de valență secundară în golurile rețelei rigide formate din atomi de siliciu și oxigen. Acești cationi dispun deci de o anumită libertate în mișcare. La introducerea unei membrane de sticlă într-un solvent polar (de exemplu apa) cationii metalici pot trece din rețeaua sticlei în solvent sub influența moleculelor solventului. La procesul invers de trecere a cationilor din soluție în rețea, care este de asemenea posibil, pot participa însă și alți ioni prezenți în soluție. În cazul unui solvent protonic, ionii de hidrogen pot pătrunde, în rețeaua membranei de sticlă, în urma unui proces de schimb ionic în sensul celor de mai sus. Ionii de hidrogen fiind însă solvatați, procesul de schimb ionic între cationii metalici din rețea și ionii de hidrogen din soluție este însoțit de un transport al moleculelor de solvent și deci de pătrunderea acestuia în membrana de sticlă. Solventul are deci un rol important în procesul de schimb ionic pe electrodul de sticlă. Higroscopicitatea sticlei de electrozi este legată tocmai de acest proces de schimb ionic.

După pătrunderea ionilor de hidrogen în rețeaua membranei de sticlă se stabilește un echilibru de schimb între ionii de hidrogen din membrană și cei din soluție. Acest echilibru constituie de fapt procesul chimic căruia i se datorește potențialul ce apare la interfaza membrană-soluție. Evident procese similare au loc pe ambele suprafețe ale membranei. Un astfel de proces de schimb ionic poate fi reprezentat prin ecuația:

$$H_1^+ \rightleftarrows H_2^+ \qquad (172)$$

în care *1* și *2* se referă la cele două faze: soluție, respectiv membrană. Ținînd seama de expresia potențialului chimic al unei specii ionice:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln m_i \gamma_i$$

se poate scrie pentru procesul (172)

$$\Delta\mu = \mu_{H_1^+} - \mu_{H_2^+}, \qquad (173)$$

sau

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{m_{H_1^+}\gamma_{H_1^+}}{m_{H_1^+}\gamma_{H_2^+}}. \tag{174}$$

Din (174), (53), (22) rezultă:

$$\mathcal{E} = \varepsilon_{H_1} - \varepsilon_{H_2} = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{m_{H_1^+}\gamma_{H_1^+}}{m_{H_2^+}\gamma_{H_2^+}}. \tag{175}$$

Considerînd constant potențialul chimic al ionilor de hidrogen în membrana de sticlă, se poate scrie expresia potențialului de membrană:

$$\varepsilon_{st} = \varepsilon_{st}^0 + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a_{H^+}, \tag{176}$$

în care a_{H^+} este activitatea ionilor de hidrogen din soluție, iar ε_s^0 este potențialul standard al membranei.

Expresia (176) este deopotrivă valabilă și pentru interfaza interioară a electrodului. Cum în interiorul electrodului de sticlă concentrația ionilor de hidrogen rămîne constantă, ε_{st} la interfaza interioară rămîne de asemenea constantă.

Electrodul de sticlă poate fi reprezentat schematic prin :

Electrod de referință intern	*Soluție tampon interioară*	*Soluție de analizat*

sau

Electrod de referință intern	$H^+ (a_{H_1^+})$	$H^+ (a_{H_2^+})$

(177)

În realitate, structura cristalină a sticlei de electrod putînd fi diferită pe cele două suprafețe ale membranei, potențialul chimic al ionilor de hidrogen în faza *2* poate fi diferit la cele două interfaze. Acest fenomen poate fi pus în evidență măsurîndu-se tensiunea electromotoare a unei celule de formă simetrică:

Ag; AgCl	*soluție tampon*	*membrană de sticlă*	*soluție tampon*	AgCl; Ag

(179)

în care cei doi electrozi de referință și soluțiile tampon din stînga și dreapta membranei de sticlă sînt identice. Pentru majoritata membranelor de sticlă se găsesc valori diferite de zero pentru t.e.m. a celulelor de tip (179), ceea ce denotă valori diferite ale potențialului chimic în faza 2, așa cum s-a arătat mai sus. Valoarea tensiuni electromotoare a celulei de tip (179) se numește *potențial de asimetrie.*

Deoarece cele două suprafețe ale membranei de sticlă, se pot modifica diferit în timp, potențialul de asimetrie își poate schimba valoarea. Cum potențialul de asimetrie este inclus în valoarea lui ε_{st}^0 expresia potențialului de electrod (178), variația valorii sale în timp impune reetalonarea periodică a electrozilor de sticlă.

Variația potențialului electrodului de sticlă în funcție de activitatea ionilor de hidrogen din soluție nu respectă totdeauna relația (178). Abateri impor-

tante se constată în medii puternic acide, puternic bazice și în amestecuri de solvenți. Adesea chiar în gama mijlocie de aciditate ($2<pH<11$) răspunsul practic la pH-ul electrodului de sticlă $\frac{d\varepsilon}{dpH}$ nu corespunde valorii teoretice cerută de relația (178), adică $\frac{RT}{\mathcal{F}}$ [V]. Această ultimă abatere a electrodului de sticlă este datorită structurii rețelei sticlei. Electrometrele moderne au posibilitatea corectării răspunsului practic la valoarea teoretică.

Pentru a exprima tensiunea globală a lanțului electrochimic (177) trebuie să se însumeze toate potențialele existente: potențialul electrodului de referință intern, potențialul de difuziune dintre soluția electrolitului din electrodul de referință și soluția tampon interioară, potențialul la interfaza interioară a membranei și potențialul la interfaza exterioară a membranei. Dintre acestea, primele trei sînt constante pentru un anumit electrod și numai ultimul variază o dată cu schimbarea activității ionilor de hidrogen din soluția de analizat. Toate potențialele constante, mai sus amintite, pot fi înglobate într-un singur termen constant ε_{st}^0 și, ca atare, expresia finală a dependenței potențialului unui electrod de sticlă (considerat în ansamblu) de activitatea ionilor de H^+ din soluție poate fi scrisă:

$$\varepsilon_{st}=\varepsilon_{st}^0+\frac{RT}{\mathcal{F}}\ln a_{H^+}. \tag{178}$$

Cele două interfaze ale electrodului de sticlă pot fi considerate ca două joncțiuni lichid-lichid și, ca atare, variația potențialului chimic al reacțiilor care au loc pe cele două suprafețe poate fi exprimată prin:

$$\Delta\mu=\sum\int_1^2\frac{n_i}{z_i}d\mu_i+\sum\int_2^3\frac{n_i}{z_i}d\mu_i, \tag{179}$$

în care n_i reprezintă numărul de transport al ionilor i, z_i sarcina acestora, iar prin *1*, *2*, și *3* sînt simbolizate fazele corespunzătoare soluției exterioare membranei și soluției interioare.

Considerînd ionii de hidrogen ca singurii ioni ce participă la procesele de electrod, integrarea ecuației (179) este foarte simplă deoarece numărul de transport n_i este egal cu unitatea. Se obține în final o expresie similară relației (173)

$$\Delta\mu=\mu_{H_1^+}-\mu_{H_3^+}.$$

La obținerea acestei expresii s-a considerat faza *2* (membrana de sticlă) ca fiind identică la cele două interfaze *1/2* și

Comportarea anormală a electrodului de sticlă în medii puternic acide și amestecuri apă-solvent, ca de altfel și în soluții mai puțin acide dar cu tărie ionică mare, se datorește faptului că la reacția de schimb a ionilor de hidrogen iau parte și moleculele de apă care hidratează acești ioni. Reacția de schimb (172) trebuie scrisă de fapt:

$$H_1^+ + H_2O(P_1) \rightleftharpoons H_3^+ + H_2O(P_3) \tag{180}$$

în care P_1 și P_3 sînt presiunile de vapori ale apei în cele două faze.

Variaţia potenţialului chimic $\Delta\mu$ va fi în acest caz:

$$\Delta\mu = \mu_{H_1^+} - \mu_{H_3^+} + \mu_{H_2O(P_1)} - \mu_{H_2O(P_3)}. \tag{181}$$

Considerînd că vaporii de apă se comportă în primă aproximaţie ca un gaz ideal, potenţialul chimic al apei poate fi exprimat prin

$$\mu_{H_2O} = \mu^0_{H_2O} + RT \ln P_{H_2O}. \tag{182}$$

Ţinînd seama de relaţiile (181) şi (182) se poate scrie acum expresia fundamentală a potenţialului membranei de sticlă:

$$\varepsilon_{st} = \varepsilon^0_{st} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a_{H^+} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{P_{H_2O(1)}}{P_{H_2O(2)}}, \tag{183}$$

presiunea de vapori a apei în faza *3* poate fi socotită constantă şi egală cu presiunea de vapori a apei pure ($P^0_{H_2O}$), deoarece soluţiile tampon din interiorul electrodului sînt în general foarte diluate. Raportul $\frac{P_{H_2O(1)}}{P^0_{H_2O(2)}}$ este în acest caz egal tocmai cu activitatea apei în faza *1* şi ca atare relaţia (183) devine:

$$\varepsilon_{st} = \varepsilon^0_{st} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a_{H^+} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a_{H_2O}. \tag{184}$$

Relaţia (184) arată faptul că potenţialul electrodului de sticlă depinde deopotrivă, atît de activitatea ionilor de hidrogen, cît şi de activitatea apei în soluţia de analizat. Evident, în soluţiile apoase de aciditate medie şi cu tărie ionică mică, activitatea apei în soluţie este practic egală cu activitatea apei pure, deci egală cu unitatea. Ultimul termen al ecuaţiei (184) este egal, ca atare, cu zero. În astfel de condiţii electrodul de sticlă se comportă similar electrodului de hidrogen, cu excepţia faptului că răspunsul practic la *p*H diferă de la un electrod la altul, şi de valoarea teoretică $\frac{RT}{\mathcal{F}}$.

Abaterea electrodului de sticlă, în soluţiile a căror activitate a apei este diferită de unitate (puternic acide, tărie ionică mare, amestecuri apă-solvent), faţă de expresia (178) este reprezentată de ultimul termen al expresiei (184):

$$\Delta\varepsilon_{st} = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a_{H_2O}. \tag{185}$$

Considerentele de mai sus care au condus la expresia (184) derivă din ipoteza lui M. D o l e [71] cu privire la potenţialul membranelor de sticlă. O confirmare a acestei ipoteze şi implicit o verificare a expresiei (185) o constituie faptul că reprezentînd grafic valorile $\Delta\varepsilon_{st}$ în funcţie de a_{H_2O}, pentru o serie de soluţii, determinate cu ajutorul celulei:

$$\text{Pt; } H_2 \;\Big|\; \begin{matrix} \textit{soluţie puternic acidă} \\ \textit{(sau în amestec solvent-apă)} \end{matrix} \;\Big|\; \textit{electrod de sticlă},$$

se obține o dreaptă cu panta foarte apropiată de $\frac{RT}{\mathcal{F}}$. (De exemplu, 0,059 V la 25°C).

Dacă în măsurările potențiometrice nu se ține seama de aportul adus la valoarea potențialului electrodului de sticlă de termenul activității apei, se fac erori însemnate care pot ajunge pînă la zeci de milivolți. Erorile corespunzătoare valorii $\Delta\varepsilon_{st}$ în unități de pH sînt numite *erori negative*. Eroarea negativă comisă la măsurarea pH-ului unei soluții de HCl de concentrație 12 moli · l^{-1}, fără a se ține seama de activitatea apei (în acest caz egală cu 0,41) este de —22,5 mV, deci aproape 0,5 unități pH. În cazul soluțiilor acide în amestecuri apă-solvent aceste erori sînt mult mai mari.

În soluții puternic alcaline (pH >12), concentrația ionilor alcalini fiind foarte mare și a ionilor de hidrogen foarte mică, primii iau parte activă la procesul de schimb ionic pe membrana de sticlă. În astfel de soluții potențialul electrodului de sticlă depinde atît de activitatea ionilor de hidrogen, cît și de activitatea ionilor alcalini.

Studiind comportarea electrodului de sticlă în soluții puternic bazice, B. Nicolski [72], considerînd echilibrul de schimb:

$$H^+_{soluție} + Na^+_{sticlă} \rightleftarrows H^+_{sticlă} + Na^+_{soluție} \tag{186}$$

stabilește următoarea expresie a potențialului electrodului de sticlă:

$$\varepsilon_{st} = \varepsilon^0_{st} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln (a_{Na^+} \cdot K + a_{H^+}), \tag{187}$$

în care K este constanta echilibrului de schimb ionic (186).

Considerînd în primă aproximație că

$$a_{Na^+} \approx a_{OH^-} = \frac{K_w}{a_{H^+}}, \tag{188}$$

expresia (187) devine:

$$\varepsilon_{st} = \varepsilon^0_{st} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(a_{H^+} + \frac{K_w}{a_{H^+}} \right) \tag{189}$$

(K_w este constanta produsului ionic al apei).

Abaterea potențialului electrodului de sticlă, în medii puternic alcaline, de la valoarea cerută de expresia (178) se numește *eroare pozitivă* sau *eroare alcalină* D. Jordan [73] indică următoarea relație simplă care permite calculul acestei erori:

$$\lg \Delta\varepsilon_{st} = A\,p\mathrm{H}' + B \lg m - C, \tag{190}$$

în care A, B și C sînt constante empirice;

m este concentrația molală a ionilor alcalini;

pH′ — valoarea pH-ului așa cum este citită la pH-metru, deci incluzînd eroarea pozitivă.

Scanned with OKEN Scanner

Constantele A, B și C sînt determinate măsurînd $\Delta\varepsilon_{st}$ pentru trei soluții alcaline (3 valori ale lui m) cu ajutorul unei celule de forma:

$$\text{Pt; } H_2 \mid \textit{soluție de măsurat} \mid \textit{electrod de sticlă.}$$

Comportarea electrozilor de sticlă în medii puternic alcaline a fost studiată după Nicolski și Jordan de numeroși cercetători, fiind aduse o serie de precizări utile folosirii practice a electrozilor de sticlă în astfel de medii [63] [64], [74]. Au fost realizate membrane speciale de sticlă destinate construirii de electrozi reversibili, atît în raport cu ionii de hidrogen în soluții cu pH >12, cît și în raport cu ionii alcalini, Na^+, K^+, Rb^+ [75].

Din cele expuse mai sus rezultă că electrodul de sticlă poate fi utilizat pentru măsurarea activității ionilor de hidrogen într-un domeniu larg de concentrații. Se impune însă o etalonare a acestui electrod, chiar și pentru scara normală de pH (v. cap. 5).

Un factor important de care trebuie să se țină seama în măsurările potențiometrice cu electrodul de sticlă este temperatura. Aceasta poate acționa asupra potențialului electrodului de sticlă prin:

— variația potențialului de membrană cu temperatura conform relației (178);

— variația potențialului standard ε^0_t, incluzînd variația pH-ului soluției tampon interne, variația potențialului electrodului de referință intern, variația potențialului de asimetrie, variația potențialului de difuziune la joncțiunea lichid-lichid dintre electrodul de referință intern și soluția tampon internă.

Variația cu temperatura a potențialului standard al electrodului de sticlă impune construirea de electrozi speciali pentru măsurări ce se efectuează la temperaturi ridicate. Acești electrozi speciali sînt astfel construiți încît se asigură o variație minimă a lui ε^0_{st} în domeniul de temperatură care este indicat de obicei în fișa tehnică a electrodului [1].

Temperatura influențează în mod însemnat măsurările cu electrodul de sticlă și prin schimbarea rezistenței electrice a membranei de sticlă. Rezistența specifică a sticlei este dată de o relație de forma:

$$\frac{1}{\rho} = X \cdot e^{-\frac{Y}{RT}}, \qquad (191)$$

în care X și Y sînt două constante caracteristice fiecărei sticle. Rezistența unei membrane de sticlă se micșorează deci rapid cu creșterea temperaturii, ceea ce mărește sensibilitatea măsurărilor. Din acest punct de vedere nu trebuie neglijată situația inversă a creșterii însemnate a rezistenței membranei de sticlă la temperaturi scăzute.

[1] Reglarea temperaturii de lucru la electrometrele moderne permite numai o corectare a funcției electrodului de la temperatura la care s-a făcut etalonarea, la temperatura la care se fac apoi măsurile. Se adaptează deci numai pentru $\frac{RT}{\mathcal{F}}$ la temperatura dorită, fără ca această corectare să includă și variația potențialului standard ε^0_s cu temperatura.

În cazul unui electrod de sticlă obișnuit (rezistență ≈ 100 MΩ), rezistența sa în apropiere de 0°C crește pînă la cîteva mii de megohmi. La astfel de temperaturi, măsurările vor fi deci mult mai puțin precise din cauza micșorării sensibilității instrumentului de măsură.

Utilizarea electrodului de sticlă pentru măsurări în medii parțial apoase (amestecuri solvent-apă) necesită, așa cum s-a arătat, să se țină seama de termenul activității apei (185). Studiind comparativ, comportarea electrodului de sticlă și a electrodului de hidrogen în medii hidro-organice P. M o r e l și colaboratorii [76] au indicat posibilitatea utilizării electrodului de sticlă în celule fără joncțiune lichid-lichid. Au fost comparate, în acest sens, tensiunile electromotoare ale celulelor:

$$\text{Pt; } H_2 \quad | \text{ HCl } (m), \textit{ dizolvant hidro-organic } | \text{ AgCl; Ag} \tag{192}$$

și

$$\textit{Electrod de sticlă} \quad \Big| \text{ HCl } (m), \textit{ dizolvant hidro-organic } \Big| \text{ AgCl; Ag,} \tag{193}$$

pentru care se poate scrie:

$$\mathcal{E}^* = \varepsilon^{0*}_{\text{Ag; AgCl}} - \varepsilon^{0*}_{\text{H}} - K \lg a^*_{\text{Cl}^-} - K \lg a^*_{\text{H}^+} \tag{194}$$

și

$$-\mathcal{E}^*_{\text{st}} = \varepsilon^{0*}_{\text{Ag; AgCl}} - \varepsilon^{0*}_{\text{st}} - K \lg a^*_{\text{Cl}^-} - K' \lg a^*_{\text{H}^+} \tag{195}$$

Din (194) și (195) se obține:

$$\mathcal{E}^* = -\mathcal{E}^*_{st} + \varepsilon^{0*}_{st} + (K' - K) \lg a^*_{\text{H}^+} \tag{196}$$

Ținînd seama de aproximația lui Guggenheim, $a_{\text{H}^+} = a_{\text{Cl}^-} = a_{\pm\text{HCl}}$ și de relațiile (195) și (196) se poate scrie:

$$\mathcal{E}^* = \frac{-2K}{K+K'} \mathcal{E}^*_{st} + \frac{2K}{K+K'} \varepsilon^{0*}_{st} - \frac{K-K'}{K+K'} \varepsilon^{0*}_{\text{AgCl; Ag}} \tag{197}$$

Pe de altă parte, s-a observat că între tensiunile electromotoare ale celulelor (192) și (193) există o relație liniară de forma:

$$\mathcal{E}^* = a\mathcal{E}^*_{st} + b, \tag{198}$$

în care a și b sînt două constante caracteristice pentru fiecare electrod de sticlă. Comparînd (198) cu (197) se deduce că:

$$a = \frac{-2K}{K+K'} \tag{199}$$

Determinînd $\mathcal{E}^*_{st}$ într-o soluție de HCl 0,1 m în mediul hidroorganic considerat și cunoscînd valoarea lui $\mathcal{E}$ pentru soluția de HCl 0,1 m în apă (0,3525 mV la 25°C) se poate scrie:

$$0{,}3525 = a\mathcal{E}^*_{st(0{,}1m)} + b. \tag{200}$$

Din (200) şi (198) se obţine în final expresia lui a:

$$a = \frac{\mathcal{E}^* - 0{,}3525}{\mathcal{E}^*_{st} - \mathcal{E}^*_{st\,(0{,}1\,m)}} \cdot \tag{201}$$

Se poate observa că a reprezintă tocmai panta dreptei $\mathcal{E}^* = \varphi\,(\mathcal{E}^*_{st} - \mathcal{E}^*_{st(0{,}1\,m)})$. Utilizînd metoda celor mai mici pătrate se obţine valoarea constantei a şi deci relaţia (201) permite corectarea t.e.m. a celulei cu electrod de sticlă la valoarea corespunzătoare electrodului de hidrogen. Eroarea acestei metode de calcul este de aproximativ ± 1 mV. Metoda lui Morel arată că utilizarea electrozilor de sticlă în medii hidro-organice este susceptibilă de erori însemnate. Măsurările potenţiometrice în astfel de medii, folosind celule cu electrod de sticlă sînt deci neindicate în cazul cînd aceste măsurări sînt destinate determinărilor de constante analitice.

c. *Electrodul de chinhidronă.* Bazat pe o reacţie de oxidoreducere influenţată de ionii de hidrogen, electrodul de chinhidronă este în condiţii date reversibil în raport cu activitatea ionilor de hidrogen. Chinhidrona este un amestec izomolar de chinonă şi hidrochinonă. La dizolvarea sa în apă se stabileşte echilibrul:

$$\underset{(solid)}{Q \cdot H_2Q} \rightleftharpoons \underset{(soluţie)}{Q \cdot H_2Q} \rightleftharpoons \underset{(soluţie)}{Q + H_2Q}$$

în care Q simbolizează chinona, H_2Q hidrochinona, iar $Q \cdot H_2Q$ chinhidrona. Chinona în soluţie suferă reacţia de oxido-reducere:

$$Q + 2\,e \rightleftharpoons Q^{2-} \tag{202}$$

Dacă în soluţia de chinhidronă se introduce un electrod inert (platin sau aur), acesta va indica un potenţial corespunzător ecuaţiei:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{a_{Q^{2-}}}{a_Q} \cdot \tag{203}$$

Echilibrul (202), deci şi valoarea potenţialului ε sînt influenţate de echilibrele competitive:

$$\begin{aligned} H_2Q &\rightleftharpoons HQ^- + H^+ \\ HQ^- &\rightleftharpoons Q^{2-} + H^+ \end{aligned} \tag{204}$$

Dacă în expresia potenţialului de electrod (303) se exprimă activitatea anionului Q^{2-} în funcţie de constantele echilibrelor (204):

$$a_{Q^{2-}} = \frac{K_1 K_2}{a^2_{H^+} + K_1 a_{H^+} + K_1 K_2}\, a_{H_2Q}$$

se obţine:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{a_{H_2Q}}{a_Q} \cdot \frac{K_1 K_2}{a^2_{H^+} + K_1 a_{H^+} + K_1 K_2},$$

sau

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln K_1 K_2 + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{m_{H_2Q}\,\gamma_{H_2Q}}{m_Q\,\gamma_Q} - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln (a^2_{H^+} + K_1 a_{H^+} + K_1 K_2). \tag{205}$$

În relația (205) primii doi termeni sînt constanți. Deoarece solubilitatea chinhidronei este foarte mică (0,01 moli/l la 25°C), raportul activităților $\frac{a_{H_2Q}}{a_Q}$ poate fi considerat egal cu raportul concentrațiilor $\frac{[H_2Q]}{[Q]}$ și cum în chinhidronă $[H_2Q]=[Q]$, termenul al treilea al relației (205) poate fi considerat egal cu zero.

Termenii $\frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln K_1 K_2$ și $\frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln K_1 a_{H^+}$ sînt foarte mici ($K_1 = 10^{10}$) și pot fi neglijați. În final, expresia potențialului electrodului de chinhidronă poate fi scrisă:

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Q\cdot H_2Q} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a_{H^+} \tag{206}$$

Răspunsul teoretic și practic la pH al electrodului de chinhidronă este egal 0,05916 V la 25°C, pentru o variație de o unitate de pH. Electrodul de chinhidronă se comportă deci ca un electrod de hidrogen avînd evident un potențial standard diferit. Paralelismul între cei doi electrozi se manifestă numai în condițiile în care raportul $\frac{a_{H_2Q}\cdot\gamma_{H_2Q}}{m_Q\cdot\gamma_Q}$ este egal cu unitatea. Valorile potențialului standard al electrodului de chinhidronă indicate în literatură sînt cuprinse între 0,69992 și 0,69961 V [85].

Sînt folosiți uneori și electrozi de chinhidronă-hidrochinonă sau de chinhidronă-chinonă. În ambele cazuri, soluția de analizat trebuie să fie saturată în cele două componente. La acești electrozi este necesar să se ia în considerație și cel de-al doilea termen din ecuația (205) și deci potențialele standard ale celor doi electrozi vor avea valori diferite de cea a potențialului standard al electrodului de chinhidronă.

Variația cu activitatea ionilor de hidrogen a potențialelor acestor trei electrozi poate fi exprimat prin relațiile:

$$\begin{aligned}
&\text{(I)} && \varepsilon_{Q\cdot H_2Q} = 0{,}69992 - 0{,}05916 \lg a_{H^+} \quad \text{(la 25°C)} \\
&\text{(II)} && \varepsilon_{Q\cdot H_2Q - H_2Q} = 0{,}6216 - 0{,}05916 \lg a_{H^+} \quad \text{(la 25°C)} \\
&\text{(III)} && \varepsilon_{Q\cdot HQ - Q} = 0{,}7716 - 0{,}05916 \lg a_{H^+} \quad \text{(la 25°C)}
\end{aligned} \tag{207}$$

Potențialele standard ale acestor electrozi la temperaturi diferite se pot calcula între 0° și 40°C cu ajutorul relațiilor:

$$\begin{aligned}
&\text{(I)} && \varepsilon_{Q\cdot H_2Q} = 0{,}69992 + 0{,}00074\,(t-25) \\
&\text{(II)} && \varepsilon_{Q\cdot H_2Q - H_2Q} = 0{,}6216 + 0{,}00065\,(t-25) \\
&\text{(III)} && \varepsilon_{Q\cdot H_2Q - Q} = 0{,}7716 - 0{,}000842\,(t-25)
\end{aligned} \tag{208}$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă concentrația ionilor de hidrogen în soluția de analizat este mai mică de 10^{-8}—10^{-9} mol · l^{-1}, disocierea hidrochinonei devine apreciabilă și deci raportul a_{H_2Q}/a_Q va fi diferit de unitate. Ecuația (207)I va conduce deci, în aceste condiții, la rezultate eronate. La o concentrație de 10^{-9} mol · l^{-1} în ioni de hidrogen potențialul electrodului de chinhidronă este, de exemplu, cu 2—3 mV mai mic decît indică ecuația (207)I. Această eroare se numește *eroare alcalină*.

În soluții cu tărie ionică mare coeficienții de activitate γ_{H_2Q} și γ_Q variază în mod deosebit și deci raportul a_{H_2Q}/a_Q va fi și în acest caz diferit de unitate. Acest fapt introduce, în măsurările potențiometrice cu electrodul de chinhidronă, *eroarea salină*. Această eroare poate fi pozitivă sau negativă după natura electrolitului. O concentrație de $5 \cdot 10^{-1}$ mol · l^{-1} HCl sau HNO_3 conduce la o eroare de 2—3 mV.

Eroarea salină a electrodului de chinhidronă poate fi calculată cu ajutorul relației:

$$\frac{(\varepsilon_{Q\cdot H_2Q} - \varepsilon^o_{Q\cdot H_2Q})\,F}{RT} = \rho n_S, \qquad (209)$$

în care n_S este concentrația normală a sării, iar ρ este o constantă caracteristică fiecărui electrolit (v. anexa 3.2.). Pentru soluții a căror tărie ionică este dată de un amestec de săruri, erorile saline cauzate de acestea sînt aditive.

În cazul soluțiilor foarte diluate și neutre (pH în jur de 7), electrodul de chinhidronă dă de asemenea indicații eronate din cauza unei slabe acțiuni de tamponare a chinhidronei.

Cu toate aceste inconveniente, electrodul de chinhidronă prezintă o serie de avantaje, ca:

— reproductibilitate bună;
— rapiditate la atingerea echilibrului;
— lipsa vreunei corecții de presiune;
— rezistență electrică mică;
— funcționează normal în prezența unor substanțe organice care se reduc pe electrodul de hidrogen ca acizii: acrilic, crotonic, fumaric, maleic, fenilpropionic;
— funcționează normal în prezența ionilor de cupru și ai altor metale, mai nobile decît hidrogenul.

Electrodul de chinhidronă are largi utilizări și în solvenți neapoși sau amestecuri de solvenți. Evident, o dată cu schimbarea solventului se schimbă și valoarea potențialului standard de electrod, datorită influenței solventului asupra solubilității chinhidronei și a disocierii hidrochinonei.

Electrodul de chinhidronă a fost utilizat în diferiți solvenți ca: alcooli, cetone, acid formic, acid acetic, benzen, tetraclorură de carbon, cloroform etc., cît și amestecuri ale unora din acești solvenți cu apa.

Electrodul de chinhidronă a fost utilizat în numeroase studii asupra echilibrelor acid-bază și de formare a unor combinații complexe [77—79].

Detalii privind confecționarea electrodului de chinhidronă sînt date în lucrările despre determinarea *p*H-ului citate la [64] și [65].

Electrozi de oxid. Sînt electrozi de speța a doua reversibili în raport cu ionii de hidrogen datorită unei reacții de electrod de tipul:

$$M_pO_q\ (s)+2qH^+ +2qe \rightleftharpoons pM(s)+qH_2O(l)$$

Un exemplu de astfel de electrod este electrodul de oxid de stibiu.

$$Sb;\ Sb_2O_3|H^+$$

a cărei funcționare este bazată pe reacția:

$$Sb_2O_3(s)+6\ H^+ +6\ e \rightleftharpoons 2Sb(s)+3H_2O(l). \qquad (210)$$

Deoarece în reacția (210), Sb_2O_3 și Sb sînt în stare solidă, activitatea lor este egală cu unitatea. Pentru soluții diluate apoase activitatea apei este de asemenea egală cu unitatea.

Ținînd seama de aceste precizări, potențialul electrodului de oxid de stibiu poate fi exprimat prin:

$$\varepsilon_{Sb_2O_3} = \varepsilon^0_{Sb_2O_3} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a_{H^+} \qquad (211)$$

Această ecuație nu este însă verificată în practică decît pentru intervale mici de variație a activității ionilor de hidrogen. De cele mai multe ori răspunsul practic la *p*H al acestui electrod este diferit de valoarea teoretică cerută de relația (211). Din această cauză, electrodul de oxid de stibiu este foarte rar utilizat în studiul echilibrelor chimice în soluție.

3.1.3.4. **Electrozi reversibili în raport cu anionul electroliților greu solubili.** Electrozii reversibili în raport cu anionul unui electrolit greu solubil sînt electrozii de speța a doua formați dintr-un metal în contact cu o sare a sa greu solubilă și cu soluția saturată a acestei sări.

Acești electrozi sînt utilizați în celule cu sau fără transport, atît ca electrozi de referință, cît și ca electrozi indicatori. Cea mai largă utilizare o au electrozii de *argint-clorură de argint* și *mercur-clorură mercuroasă*.

a) *Electrodul de argint-clorură de argint* poate fi scris schematic sub forma

$$\underset{(solid)}{Ag;\ AgCl}|\underset{(soluție)}{AgCl,\ Cl^-},$$

sau, mai simplu,

$$Ag;\ AgCl|Cl^-$$

Reacția electrochimică care are loc pe acest electrod este:

$$Ag(s)+Cl^- \rightleftharpoons AgCl(s)+e \qquad (212)$$

și deci potențialul de electrod va fi dependent de activitatea ionilor de clor, conform relației:

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Ag;AgCl} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a_{Cl^-} \qquad (213)$$

Prezența oxigenului în soluții acide provoacă reacția secundară:

$$2\,Ag + 2\,H^+ + 2\,Cl^- + \frac{1}{2}\,O_2 = 2\,AgCl + H_2O \qquad (214)$$

care poate influența potențialul de electrod prin micșorarea concentrației ionilor de clor. Prezența ionilor de brom în soluție produce de asemenea erori în măsurările cu electrod de argint-clorură de argint.

Potențialul standard $\varepsilon^0_{Ag;\,AgCl}$ a fost măsurat [80][81] cu ajutorul celulei fără transport:

$$Pt;\ H_2 \mid H^+,\ Cl^- \mid AgCl;\ Ag$$

Valorile obținute la temperaturi între 0 și 300°C sînt trecute în anexa 3.3.

Electrodul de argint-clorură de argint este larg utilizat pentru măsurări potențiometrice în medii neapoase și parțial apoase [82]. Potențialele standard ale electrodului Ag; AgCl în diferiți solvenți neapoși și amestecuri ale acestora cu apa sînt trecute în anexele 3.4 la 3.7.

Modul de preparare și probleme de ordin practic cu privire la păstrarea și utilizarea electrozilor de argint-clorură de argint pot fi găsite în lucrările citate la [63] [64] [65].

b) *Electrodul de mercur-clocură mercuroasă* (numit și electrodul de calomel) este electrodul de referință cel mai mult utilizat în măsurările potențiometrice curente. În măsurările destinate determinării constantelor de echilibru, electrodul de calomel este din ce în ce mai mult înlocuit cu electrodul de argint-clorură de argint.

Electrodul de calomel este scris schematic,

$$\underset{(solid)}{Hg;\ Hg_2Cl_2} \mid \underset{(soluție)}{Hg_2Cl_2,\ Cl^-},$$

sau, mai simplu,

$$Hg;\ Hg_2Cl_2 \mid Cl^-$$

iar expresia potențialului său de electrod este:

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Hg;\,Hg_2Cl_2} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a_{Cl^-} \qquad (214)$$

Pentru potențialul standard $\varepsilon^0_{Hg;\,Hg_2Cl_2}$ sînt date în literatură valori cuprinse între −0,2677 V și −0,2680 V [83] la 25°C. Dependența de temperatură a potențialului standard $\varepsilon^0_{Hg;Hg_2Cl_2}$ este redată de relația:

$$\varepsilon^0_{Hg;\,Hg_2Cl_2} = 0{,}26797 - 3{,}055 \cdot 10^{-4}(t-25) - 2{,}28 \cdot 10^{-6}(t-25)^2 + \\ + 3{,}0 \cdot 10^{-9}(t-26)^3 \qquad (215)$$

Valoarea potențialului standard $\varepsilon^0_{Hg;\,Hg_2Cl_2}$ este necesară în cazul celulelor fără transport în care electrodul de calomel are rol de electrod indicator al activității ionilor de clor. În anexa 3.8, sînt date valorile corespunzătoare pentru diferite temperaturi între 0 și 60°C.

Scanned with OKEN Scanner

De cele mai multe ori electrodul de calomel este utilizat în celule cu transport avînd rol de electrod de referință. În acest caz se folosesc electrozi de calomel cu o anumită concentrație a ionilor de clor; de obicei 0,1; 1; 3,5 ion gram/l sau o soluție saturată. Pentru electrozii avînd diferite concentrații ale ionilor de clor se definesc *potențialele standard aparente* ca fiind tensiunile electromotoare ale celulelor:

$$Pt; H_2 \mid H^+ (a_{H+} = 1)\ KCl\ (0{,}1;\ 1;\ 3\,5;\ \text{etc.}) \mid Hg_2Cl_2; Hg \qquad (215)$$

Tensiunea electromotoare a unei celule de tipul (215) include și potențialul de difuziune ε_j la joncțiunea dintre soluția ionilor de hidrogen și soluția de clorură de potasiu. Potențialul standard aparent este deci suma potențialului electrodului de calomel la activitatea ionilor de clor corespunzătoare concentrației clorurii de potasiu (ε^0) cu potențialul de difuziune al celulei (ε_j). În tabela 3.5 sînt date valorile $\varepsilon^0 + \varepsilon_j$ ale cîtorva celule de tip 215 la temperaturi cuprinse între 10 și 40°C.

Tabela 3.5

Valorile potențialului standard aparent ($\varepsilon^0 + \varepsilon_j$) în volți al cîtorva electrozi de calomel după R. G. Bates [64] și H. Britton și G. Welford [84]

Temperatura °C	Tipul electrodului					
	0,1 *n*	1 *n*	3 *n*	3,5 *n*	4 *n*	Saturat
10	—	—	0,2602	0,2556	—	0,2543
12	0,3362	—	—	—	—	—
12,5	—	0,287	—	—	—	—
15	0,3361	—	—	—	—	0,2511
15	0,3361	—	—	—	—	0,2511
20	0,3358	—	0,2569	0,2520	—	0,2479
25	0,3356	0,2846	0,2549	0,2501	0,2459	0,2444
30	0,3354	—	0,2530	0,2481	0,2438	0,2411
35	0,3351	—	—	—	—	0,2376
38	0,3350	—	0,2496	0,2448	0,2402	0,2355
40	—	—	0,2487	0,2439	0,2393	0,2340

Electrodul de calomel, datorită construcției lui, este mai rar utilizat pentru măsurări în medi neapoase. Mai adecvat acestor măsurări este tipul de electrod realizat de G. Hills și D. Ives [86] și folosit de K. Schwabe [87] pentru determinarea activității ionilor de clor în soluții de HCl în amestecuri apă-dioxan, apă-glicol și apă-metanol.

c) *Alți electrozi de speța a doua.* O serie de alți electrozi de speța a doua au fost utilizați în măsurările potențiometrice destinate determinării unor constante de echilibru. În tabela 3.5 sînt dați cîțiva din acești electrozi, idicîndu-se bibliografia unde se pot găsi detalii asupra preparării și folosirii lor.

3.1.3.5. **Electrozi reversibili în raport cu ligandul unui complex stabil. Electrozi metalcomplex.** Acest tip de electrozi, realizați pentru prima dată în țara noastră [96], fiind reversibili în raport cu ligandul unui complex

Tabela 3.6

Electrozi de speţa a doua (M; MX X^-) utilizaţi în măsurări potenţiometrice destinate determinării constantelor de echilibru

M	X	Bibliografie	M	X	Bibliografie
Ag	Br^-	[88]	Hg	Br^-	[93]
Ag	J^-	[88] [89] [90]	Hg	J^-	[93]
Ag	CNS^-	[91]	Hg	CH_3COO^-	[94]
Ag	$(COO)_2^{-2}$	[92]	Hg	SO^{-2}	[95]

stabil pot avea aplicaţii multiple în studiul echilibrelor chimice de formare a complecşilor.

Se consideră un metal M^{+z} introdus într-o soluţie care conţine atît ionli acestui metal cît şi un ligand A^{-b}. Este vorba deci de semicelula:

$$M \mid M^{+z},\ A^{-b} \tag{216}$$

Dacă ligandul A^{-b} reacţionează cu ionul M^{+z} pentru a forma complexul $MA_n^{-(nb-z)}$, se poate scrie echilibrul de formare al acestui complex:

$$M^{+z} + nA^{-b} \rightleftharpoons MA_n^{-(nb-z)}. \tag{217}$$

Potenţialul electrodului metalic al semicelulei (216) poate fi exprimat prin relaţia lui Nernst

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{M^{+z}} + \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln [M^{+z}] \tag{218}$$

Ţinînd seama de expresia constantei de stabilitate a coplexului $MA_n^{-(nb-z)}$

$$\beta_n = \frac{[MA_n^{-(nb-z)}]}{[M^{+z}][A^{-b}]^n},$$

relaţia (218) devine:

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{M^{+z}} + \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{[MA_n^{-(nb-z)}]}{\beta_n [A^{-b}]^n}$$

Dacă concentraţia ionului metalic este foarte mică în raport cu concentraţia ligandului, $\frac{[M^{+z}]}{[A^{-b}]} < 10^{-4}$, se poate considera că întreaga cantitate de ioni M^{+z} este practic transformată în complex. Evident, această condiţie este îndeplinită numai atunci cînd complexul format este suficient de stabil. În acelaşi timp, dacă într-o serie de semicelule de tip (216) concentraţia ionu-

lui M^{+z} rămîne constantă, concentrația complexului format va fi de asemenea practic constantă. Se poate scrie deci:

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{M^{+z}} + \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln [MA_n^{-(nb-z)}] - \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \beta_n - \frac{nRT}{z\mathcal{F}} \ln [A^{-b}] \qquad (220)$$

sau,

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{[MA_n^{-(nbz)}]} - \frac{nRT}{z\mathcal{F}} \ln [A^{-b}] \qquad (221)$$

Respectînd condiția sus-menționată, electrodul metalic devine deci reversibil în raport cu ligandul A^{-b}. Acest electrod, numit electrod *metal complex*, poate fi reprezentat schematic prin:

$$M \mid MA_n^{-(nb-z)}, A^{-b} \qquad (222$$

Din punctul de vedere al teoriei soluțiilor de electroliți, acest tip de electrod poate fi considerat ca analog electrozilor de speța a doua, în care electrolitul greu solubil a fost înlocuit de un electrolit puțin disociat menținut la concentrație practic constantă.

Sub rezerva că concentrația ligandului liber rămîne suficient de mare în raport cu concentrația ionului metalic, acest tip de electrod poate fi utilizat pentru determinarea analitică a concentrației ligandului [97] [98], cu ajutorul celulei:

$$M \mid MA_n^{-(nb-z)}, A^{-b} \parallel \underset{(sat)}{KCl} \mid Hg_2Cl_2; Hg \qquad (223)$$

Cantitatea de ligand transformat în complex este cu totul neglijabilă în raport cu cantitatea totală a acestuia (și corespunde la $n[M^{+z}]_{total}$). Potențialul de difuziune între soluția de KCl și soluția de ligand poate constitui însă o sursă importantă de erori. Acest inconvenient poate fi evitat în mare măsură, utilizînd fie celula simetrică:

$$M \mid MA_n^{-(nb-z)}, A^{-b} \parallel \underset{(sat)}{KCl} \parallel M^{+z} \mid M \qquad (223')$$

fie două celule de forma:

$$\text{(I)} \quad M \mid MA_n^{-(nb-z)}, A^{-b} (C_S) \parallel \underset{(sat)}{KCl} \mid Hg_2Cl_2; Hg$$

$$\text{(II)} \quad M \mid MA_n^{-(nb-z)}, A^{-b} (C_x) \parallel \underset{(sat)}{KCl} \mid Hg_2Cl_2; Hg \qquad (224)$$

În celula (223') concentrația totală a ionului M^{+z} în cele două semicelule este egală. De asemenea, concentrația totală a ionului M^{+z} este egală în celulele I(224) și II(224). În prezența unui electrolit suport de tărie ionică predominantă, potențialele de difuziune rămîn practic constante și egale, deci tensiunile electromotoare ale celulelor de mai sus permit determinarea concentrației ligandului A^{-b}.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru cazul celulei (223′) se poate utiliza relaţia

$$\lg [A^{-b}] = \frac{\mathcal{E}}{0{,}05916\,\frac{n}{z}} - \frac{1}{n}\lg \beta_n \text{ (la 25°C)}, \tag{225}$$

iar pentru celulele (224) (I) şi (II)

$$\lg [A^{-b}]_x = \lg [A^{-b}]_S - \frac{\mathcal{E}_{II} - \mathcal{E}_I}{0{,}05916\,\frac{n}{z}} \text{ (la 25°C)}. \tag{226}$$

Relaţia (225) permite determinarea concentraţiei ligandului dacă se cunoaşte constanta β_n, iar relaţia (226) necesită pentru acelaşi scop o soluţie standard de ligand cu concentraţia cunoscută, $[A^{-b}]_S$.

Relaţiile (225) şi (226) pot fi utilizate numai în cazul cînd ligandul A^{-b} formează cu cationul electrodului metalic un singur complex, sau cînd datorită excesului de ligand, în soluţie predomină un singur complex.

Dacă ligandul şi ionul metalului electrodic formează în condiţiile de lucru o serie de complecşi:

$$MA^{-(b-z)};\ MA_2^{-(2b-z)};\ \ldots;\ MA_N^{-(Nb-z)}$$

utilizarea electrodului metal-complex corespunzător, pentru determinarea concentraţiei ligandului necesită luarea în consideraţie a echilibrelor succesive de formare a complecşilor [99]. În acest caz, expresia potenţialului de electrod avînd o formă greu de utilizat pentru calculul concentraţiei ligandului şi necesitînd totodată cunoaşterea constantelor succesive $\beta_1 \ldots \beta_N$, este de preferat să se folosească un grafic de etalonare. Se recomandă astfel graficul $\psi - [A^{-b}]_{total}$. ψ este funcţia Olerup (v. 2.1.), care poate fi evaluată din date experimentale:

$$\psi = \frac{[M^{+z}]_{total}}{[M^{+z}]_{echilibru}} = \sum_0^N \beta_n a^n = e^{-\frac{\mathcal{E}zF}{RT}}, \tag{227}$$

$\mathcal{E}$ fiind tensiunea electromotoare a celulei de tip (223′). Deoarece în condiţiile de lucru indicate pentru celula (223′), $[A^{-b}]_{total} = a$, măsurarea lui $\mathcal{E}$ la diferite concentraţii ale ligandului permite construirea graficului de etalonare $\psi - A^{-b}{}_{total}$. Tensiunea măsurată pentru o concentraţie necunoscută a ligandului permite calcularea valorii corespunzătoare a funcţiei ψ, putîndu-se apoi citi pe grafic valoarea $[A^{-b}]_x$.

Electrozii metal-complex, fiind indicatori ai concentraţiei liganzilor, au numeroase aplicaţii în studiul echilibrelor de formare ale complecşilor.

Metalul electrodic putînd fi diferit, iar rolul ligandului putînd fi luat de numeroşi anioni şi molecule neutre, diversitatea electrozilor metal-complex este foarte mare. Deosebit de important este faptul că se pot obţine pe această cale electrozi reversibili în raport cu molecule neutre.

O serie de electrozi metal complex, avînd la bază electrodul metalic de argint, au fost studiaţi şi folosiţi în studiul echilibrelor de formare ale unor complecşi de zinc, cadmiu şi cobalt [99] [100].

3.1.4. CELULE ELECTROCHIMICE UTILIZATE ÎN MĂSURILE POTENȚIOMETRICE

Potențialul unui electrod nefiind direct accesibil experimental, se măsoară de fapt tensiunea electromotoare a unei celule electrochimice. Corelarea acestei tensiuni electromotoare cu constantele de echilibru prin intermediul concentrațiilor speciilor chimice existente în soluție necesită cunoașterea proceselor electrochimice ce au loc în cele două semicelule ale celulei electrolitice.

Două tipuri de celule sînt utilizate în mod obișnuit pentru măsurările potențiometrice destinate determinării constantelor analitice: *celule fără joncțiune* și *celule cu joncțiune lichidă*.

3.1.4.1. **Celule fără joncțiune lichidă.** Acest tip de celule, numite și *celule fără transport*, sînt alcătuite din doi electrozi, reversibili în raport cu ioni diferiți existenți în aceeași soluție, ca de exemplu în celula:

$$\underset{(1)}{Pt;\ H_2\ (1\ atm)}\ |H^+,\ Cl^-|\underset{(2)}{AgCl;\ Ag} \qquad (228)$$

Dacă potențialele de electrod ε_1 și ε_2 într-un mediu ionic constant sînt date de

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_1^0 + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln h,$$

și

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_2^0 - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln [Cl^-],$$

tensiunea electromotoare a celulei (228) poate fi redată prin:

$$\mathcal{E} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \mathcal{E}^0 - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln [Cl^-]h \cdot \qquad (229)$$

În această relație $\mathcal{E}^0 = \varepsilon_2^0 - \varepsilon_1^0$. Dacă într-o serie de măsurări concentrația ionului clor este menținută la valoare constantă și acest ion nu interacționează cu speciile cercetate, semicelula Ag; AgCl, Cl^- are rol de electrod de referință și ε_2 este constant. În aceste condiții tensiunea electromotoare a celulei (228) se poate exprima prin relația

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{0\prime} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln h, \qquad (230)$$

în care $\mathcal{E}^{0\prime} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1^0$. Valoarea lui $\mathcal{E}^{0\prime}$ pentru un anumit mediu ionic se determină cu ajutorul unei soluții cu activitate cunoscută. O dată $\mathcal{E}^{0\prime}$ cunoscut relația (230) poate servi la determinarea activității sau a concentrației ionilor de hidrogen în alte soluții.

Dacă în electrolitul celulei (228) este prezent ligandul A, celula de tip:

$$Pt;\ H_2\ (1\ atm)\ |H^+,\ A,\ Cl^-|\ AgCl;\ Ag \qquad (231)$$

Scanned with OKEN Scanner

obținută, permite determinarea constantelor de disociere ale acidului H_jA. Dacă în celula (231) este prezent, pe lîngă ligandul A, și ionul metalic B, tensiunea electromotoare a celulei permite calcularea constantei de stabilitate a complexului BA_n, care se poate forma (v. cap. 2). Evident, calculul constantei de disociere a acidului H_jA sau a constantei de stabilitate a complexului BA_n din tensiunea electromotoare a celulei (231) presupune că sînt cunoscute concentrațiile inițiale ale electroliților prezenți în soluție. La fel asemenea, pentru ca relația (230) să poată fi folosită în cazul celulei în care se formează complexul BA_n trebuie ca $\sum_1^N n\,[BCl_n] \ll [Cl^-]_{total}$. Dacă ionul metalic B formează clorocomplecși stabili, condiția de mai sus nu poate fi decît cu greu îndeplinită (cînd $[Cl^-]$ este în exces mare în raport cu B). În acest caz sînt necesare corecții adecvate. Aceste corecții presupun cunoașterea constantelor de stabilitate ale complecșilor de tip BCl_n.

Celulele de tip (231) au fost utilizate în studiul sulfaților complecși ai elementelor din subgrupa *II A* și din prima serie de elemente de tranziție [101]. Necesitatea corecțiilor datorită unei complexări apreciabile cu ionul clor sînt necesare la cadmiu, plumb, cupru [102].

Electrodul de hidrogen din celulele (228) și (231) poate fi înlocuit adesea cu un electrod de sticlă [103] [104] [105]. O celulă de tipul:

$$\textit{Electrod de sticlă}\ |H^+,\ A,\ B,\ Cl^-|\,AgCl;\ Ag \qquad (232$$

a fost utilizată, de exemplu, pentru studiul echilibrelor de formare a aminocarboxilato-complecșilor metalelor bivalente [106].

În celula (231) rolul electrodului de referință poate fi jucat și de electrodul de hidrogen, iar semicelula Ag; AgCl, Cl^- poate fi înlocuită cu un electrod de speța *I* reversibil în raport cu un cation metalic. Astfel, celula:

$$Pt;\ H_2\,(1\ atm)\,|H^+,\ Cl^-,\ Pd^{2+}|\ Pd \qquad (233)$$

a fost utilizată de D. T e m p l e t o n și colaboratorii [107] pentru studiul clorocomplecșilor de paladiu. Pentru ca tensiunea electromotoare a celulei (233) să poată fi o măsură a concentrației ionilor de paladiu liberi este necesar ca măsurările să se efectueze la tărie ionică constantă.

Alte celule, ca de exemplu:

$$(Hg—M)\,|\,M^{+z},\ X^-|\,AgX;\ Ag \qquad (234)$$
$$(Hg—M)|\,M^{+z},\ X^-|\,Hg_2X_2;\ Hg$$

au fost de asemenea folosite pentru studiul halogenurilor complexe ale unor metale [108] [109]. Tensiunea electromotoare a unei celule de tip (234) poate fi exprimată prin:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln [M^{+z}]\,[X^-]^z = \mathcal{E}^0 - \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln ba^z, \qquad (235)$$

în care ε^0 este diferența potențialelor standard ale celor două semicelule.

3.1.4.2. Celule cu joncțiune lichidă. Celulele de acest tip, numite și *celule cu transport*, au o largă utilizare în măsurările potențiometrice desti-

nate determinărilor de constante de echilibru. O celulă cu joncțiune lichidă este formată din două semicelule cu soluții de electroliți diferite. Cele două soluții sînt în contact direct sau prin intermediul unei punți electrolitice (o soluție a unui electrolit, ales condiționat de procesele de difuziune). Interpretarea datelor experimentale este în acest caz ușurată în general, deoarece sînt luate în considerare procesele chimice care au loc într-o singură semicelulă. Totuși o atenție deosebită trebuie acordată potențialului de difuziune dintre cele două compartimente ale celulei.

Tensiunea electromotoare a unei celule cu joncțiune lichidă se poate exprima prin:

$$\mathcal{E} = \varepsilon_+ - \varepsilon_- + \varepsilon_j \tag{236}$$

în care ε_j reprezintă potențialul datorit difuziunii ionilor la joncțiunea dintre cele două compartimente ale celulei.

În mod obișnuit, compoziția unuia dintre compartimente rămîne neschimbată, electrodul corespunzător avînd rol de electrod de referință, iar compoziția celuilalt compartiment este variabilă. Reacția electrochimică pe electrodul variabil sau de referință poate fi identică (*celulă de concentrație*) sau diferită (*celulă chimică reversibilă*).

Celulele de concentrație pot fi scrise schematic:

$$M \mid M^{+z}(b_1) \parallel M^{+z}(b_2) \mid M \tag{237}$$

în care, dacă $b_2 > b_1$, se poate scrie expresia tensiunii electromotoare

$$\mathcal{E} = \varepsilon_j + \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{b_2}{b_1}. \tag{238}$$

Dacă într-o serie de măsurări concentrația b_2 este menținută la valoare constantă, $\frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln b_2 = const = \varepsilon^0$, și deci:

$$\mathcal{E} = \varepsilon^0 + \varepsilon_j - \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln b_1. \tag{239}$$

Relația (239) poate fi utilizată pentru determinarea concentrației la echilibru a ionilor M^{+z} sau în general B, dacă ε^0 și ε_j sînt cunoscute. Efectuînd o serie de măsurări în care alături de ionul grupării centrale în semicelula din dreapta a celulei (237) se află și ligandul A în diferite concentrații, se poate evalua funcția $\bar{b}(\mathbf{A})$ care permite apoi calcularea constantelor de stabilitate ale complecșilor BA_n formați (v. cap. 2).

Lucrînd în prezența unui electrolit suport de tărie ionică constantă și predominantă, potențialul de difuziune ε_j rămîne practic constant.

Analog celulei (237) pot fi utilizate și celule de forma:

$$\mathrm{Pt} \mid Q, \mathrm{H_2}Q, \mathrm{H^+}(h_1) \parallel \mathrm{H^+}(h_2), \mathrm{H_2}Q, Q \mid \mathrm{Pt} \tag{240}$$

sau

$$\mathrm{Pt} \mid \mathrm{Fe^{+2}}(b_1), \mathrm{Fe^{+3}}(b_1) \parallel \mathrm{Fe^{+3}}(b_2), \mathrm{Fe^{+2}}(b_2) \mid \mathrm{Pt} \tag{241}$$

Prima celulă permite studiul sistemelor B, A, H, iar a doua studiul echilibrelor de hidroliză sau de complexare a unor ioni care pot funcționa în mai multe stări de valență. Tensiunea electromotoare a celulei (241) poate fi exprimată prin:

$$\mathcal{E} = \varepsilon_j + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{b_1 b_2}{b_1 b_2} \cdot \qquad (242)$$

Celulele chimice reversibile utilizate pe scară mare în măsurările potențiometrice de constante de echilibru pot fi scrise schematic,

$$\underset{1}{\textit{Electrod indicator}} \parallel \underset{2}{\textit{Electrod de referință}},$$

iar tensiunea electromotoare exprimată prin:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \varepsilon_j - \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln C, \qquad (243)$$

în care $\mathcal{E}^0 = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$, iar C este un termen de concentrație. Ca electrod de referință, cel mai mult utilizat este electrodul de calomel saturat sau semicelula Ag/Ag^+ [110] [111] [112].

Termenul de concentrație C este diferit în funcție de natura electrodului indicator. Astfel, de exemplu:

$C = h$ în

$$Pt;\ H_2 | H^+(h) \parallel KCl | Hg_2Cl_2;\ Hg;$$

sau

$$Sticlă | H^+(h) \parallel KCl | Hg_2Cl_2;\ Hg,$$

$C = h^{-1}$ în

$$Hg;\ Hg_2Cl_2 | KCl \parallel H^+(h) H_2Q,\ Q | Pt,$$

$C = b$ în

$$M | M^{z+}(b) \parallel KCl | Hg_2Cl_2;\ Hg;$$

$$Hg - M | M^{z+}(b) \parallel KCl | Hg_2Cl_2;\ Hg,$$

$C = bb^{-1}$ în

$$Pt | M^{+z}(b),\ M^{+(z-1)}(h) \parallel KCl | Hg_2Cl_2Hg,$$

$C = a^{-1}$ în

$$Ag;\ AgX | X^-(a) \parallel KNO_3 \parallel KCl | Hg_2Cl_2;\ Hg;$$

$C = a^{-n}$ în

$$Ag | AgA_n,\ A(a) \parallel KNO_3 \parallel KCl | Hg_2Cl_2;\ Hg.$$

Se pot deci imagina numeroase celule chimice reversibile, a căror tensiune electromotoare este legată fie de concentrația grupării centrale, fie de concentrația ligandului. În toate cazurile, evaluarea termenului de concen-

Scanned with OKEN Scanner

trație C al relației (243) din tensiunea electromotoare a celulei necesită cunoașterea valorilor lui $\varepsilon^{0'}$ și ε_j. Dificultățile întîlnite la evaluarea sau măsurarea potențialului de difuziune ε_j face ca de cele mai multe ori celulele chimice reversibile să fie utilizate în condiții experimentale în care variația lui ε_j de la o măsurare la alta să fie neglijabilă.

Potențialul de difuziune. Potențialul care apare la interfața dintre soluțiile celor două compartimente ale unei celule cu transport, potențialul de difuziune, este dat de ecuația lui H e n d e r s o n :

$$\varepsilon_j = -\frac{RT}{\mathcal{F}} \int_1^2 \sum_{(i)} \frac{n_i}{z_i} \, \mathrm{d}\ln a_i, \qquad (244)$$

în care n_i este numărul de transport al ionului i. Potențialul de difuziune depinde deci de concentrația, sarcina și numărul de transport al ionilor ce participă la procesul de difuziune. Dacă în una din cele două soluții de electroliți ale celulei unul din ioni este înlocuit parțial sau total cu un alt ion avînd aceeași sarcină și mobilitatea ionică asemănătoare, potențialul de difuziune rămîne practic neschimbat. Dacă cele două soluții ale unei joncțiuni lichid-lichid au tării ionice identice, iar ionii de concentrație predominantă au mobilități asemănătoare sau identice, potențialul de difuziune este foarte apropiat de valoarea zero.

De asemenea, dacă una din soluții este de concentrație foarte mare în raport cu cealaltă, potențialul de difuziune este determinat cu precădere de prima soluție. Pe acest fapt se bazează utilizarea *punților electrolitice* care conțin o soluție saturată a unui electrolit. Dacă anionul și cationul electrolitului din punte au mobilități ionice de valori apropiate, potențialele de difuziune la interfazele dintre punte și cele două soluții vor avea valori foarte apropiate și semne opuse. Valoarea potențialului de difuziune rezidual al celulei cu punte va fi în acest caz apropiat de zero. Electroliți cu mobilități apropiate ca valoare, ale anionului și cationului, sînt KCl și $NH_4\,NO_3$.

Calculul potențialului de difuziune cu ajutorul ecuației lui Henderson presupune în general evaluarea unui număr mare de termeni chiar pentru joncțiuni simple. Astfel, pentru joncțiunea AB/KCl expresia lui ε_j comportă opt termeni:

$$\varepsilon_j = 0{,}05916 \sum_{AB}^{KCl} \left(\frac{n_{K^+}}{z_{K^+}} \mathrm{dlg}\ m_{K^+} + \frac{n_{Cl^-}}{z_{Cl^-}} \mathrm{dlg}\ m_{Cl^-} + \frac{n_{K^+}}{z_{K^+}} \mathrm{dlg}\ \gamma_{K^+} + \right.$$

$$+ \frac{n_{Cl^-}}{z_{Cl^-}} \mathrm{dlg}\ \gamma_{Cl^-} + \frac{n_{A^+}}{z_{A^+}} \mathrm{dlg}\ m_{A^+} + \frac{n_{B^-}}{z_{B^-}} \mathrm{dlg}\ m_{B^-} + \frac{n_{A^+}}{z_{A^+}} \mathrm{dlg}\ \gamma_{A^+} +$$

$$\left. + \frac{n_{B^-}}{z_{B^-}} \mathrm{dlg}\ \gamma_{B^-} \right) \qquad (245)$$

(la temperatura de 25°C). Dacă coeficienții de activitate γ_{K^+} și γ_{Cl^-} sînt definiți prin ipoteza lui Mac Ines, $\gamma_{K^+} = \gamma_{Cl^-} = \gamma_{\pm KCl}$, numărul de termeni ai relației (245) se micșorează la șapte.

Pentru integrarea ecuației (245) o cale comodă este adoptarea ipotezei lui Henderson după care în zona de concentrație variabilă a joncțiunii, gradientul de concentrație al fiecăruia din ioni poate fi considerat constant. Se deduce de aici că cei doi ioni ce alcătuiesc pe de o parte electrolitul AB sau X, pe de altă parte KCl vor avea concentrații echivalente egale în toate punctele joncțiunii. Ca urmare a acestui fapt ecuația (245) se poate scrie sub forma:

$$\varepsilon_j = 0{,}05916 \sum_{AB}^{HCl} (n_{K^+} - n_{Cl^-}) \, d\lg a_{\pm KCl} + \left(\frac{n_{A^+}}{z_{A^+}} + \frac{n_{B^-}}{z_{B^-}} \right) d\lg m_{AB} +$$

$$+ \frac{n_{A^+}}{z_{A^+}} d\lg \gamma_{A^+} + \frac{n_{B^-}}{z_{B^-}} d\lg \gamma_{B^-} . \qquad (246)$$

Ipoteza lui Henderson este ilustrată în figura 3.3 adoptată după G. Maronny și G. Valensi [13]. Aceasta permite o apreciere a aproximării implicate la calculul primului termen al ecuației (246) în legătură cu limitele zonei perturbate δ a joncțiunii. În această figură, în locul exprimării structurii joncțiunii prin concentrația echivalentă a fiecăruia dintre electroliți în funcție de distanța de electrod, s-a preferat luarea pe ordonată a conductibilităților specifice care sînt proporționale în primă aproximație cu concentrațiile echivalente corespunzătoare. La integrarea primului termen al ecuației (246), problema delicată este evaluarea limitelor de integrare. Pentru cazul electrolitului salin MX, integrarea se poate face între starea corespunzătoare soluției saturate de KCl și aceea corespunzătoare unei soluții de KCl de o concentrație aproximativ corespunzătoare conductibilității mediului MX în zona de conductibilitate constantă (punctul C pe curba conductibilității clorurii de potasiu). Această alegere este justificată în primă aproximație prin aceea că în zona din stînga punctului C', numerele de transport ale ionilor K^+ și Cl^- devin progresiv neglijabile, soluția avînd aici un conținut în MX foarte apropiat de conținutul maxim (curba *3*).

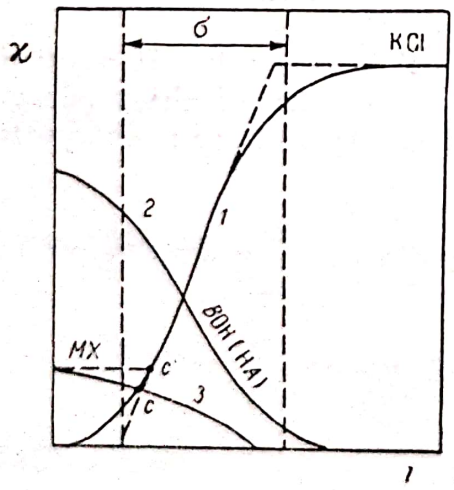


Fig. 3.3. Limitele zonei perturbate δ ale unei joncțiuni de KCl||MX sau KCl||BOH(HA) după G. Maronny și G. Valensi [13].

Procedeul de evaluare a limitelor de integrare expus mai sus nu poate fi însă justificat în cazul cînd electrolitul este un acid tare HA sau un hidroxid BOH. Integrarea ar trebui făcută în acest caz între starea de saturare în KCl și soluția corespunzătoare punctului C' de intersecție al curbelor *1* și *2*. Acest punct se găsește însă mult în interiorul zonei perturbate a joncțiunii, unde numerele de transport ale ionilor clorurii de potasiu au valori însemnate.

Pentru integrarea ecuației (246) în ansamblu, Henderson presupune soluțiile ca fiind ideale (deci termenii care conțin coeficienții de

activitate egali cu zero) și conductibilitățile ionice echivalente Λ_i neinfluențate de tăria ionică. Desigur, premisele de mai sus nu permit decît obținerea ordinului de mărime al potențialului de difuziune, totuși datele obținute sînt deosebit de utile pentru compararea contribuției diferiților electroliți la valoarea potențialului de difuziune. Se pot stabili astfel cazurile în care contribuția unor electroliți poate fi neglijată sau nu. Acest lucru este deosebit de important pentru multe celule electrochimice cu transport utilizate în studiul echilibrelor chimice în soluție.

Din cele de mai sus rezultă complexitatea problemelor puse de potențialul de difuziune la celulele cu transport, atît în ceea ce privește calculul, cît și determinarea experimentală a acestuia. Precizia mică cu care se poate efectua calculul sau măsurarea unui potențial de difuziune îndreptățește refugiul la metodele practice de menținere la o valoare constantă și mică a acestui potențial. Primul deziderat, adică menținerea la valoare constantă a potențialului de difuziune, se realizează lucrînd cu joncțiuni a căror structură fizică nu se modifică de la o măsurare la alta și efectuînd toate aceste măsurări în prezența unui electrolit suport în concentrație predominantă. În studiul echilibrelor chimice în soluție, unde în majoritatea cazurilor în soluțiile studiate există ioni ai metalelor, gama de electroliți suport este mult micșorată de tendința majorității anionilor de a forma compuși complecși. Din această cauză, rolul de electrolit suport este acordat aproape exclusiv percloratului de sodiu și azotatului de potasiu.

Potențiale de difuziune mici se obțin prin utilizarea punților electrolitice de săruri uni-univalente, ale căror anioni și cationi au mobilități ionice de valoare apropiată. Este cazul punților de clorură de potasiu și azotat de amoniu. Nu trebuie neglijat faptul că difuzia ionilor Cl^- din puntea de clorură de potasiu în soluția celulei poate implica reacții secundare de complexare sau precipitare a unor cationi metalici.

Joncțiuni între soluții de electroliți dizolvați în solvenți diferiți. Fără a aborda problemele puse de studiul echilibrelor chimice în alți solvenți decît apa, probleme ce nu fac obiectul lucrării de față, se vor discuta cîteva aspecte privind celulele electrochimice care includ o joncțiune între soluții de electroliți dizolvați în solvenți diferiți. Astfel de celule intervin adesea cînd se încearcă determinarea unei constante de echilibru în solvenți neapoși sau amestecuri de solvenți.

Se va considera în mod general joncțiunea:

$$\underset{(apă)}{MX\,(m_1)} \;\|\; \underset{(solvent\ S)}{NY\,(m_2)} \qquad (247)$$

Determinarea sau calculul potențialului ε_j^* [1] ce ia naștere la joncțiunea (247) sînt imposibil de realizat cu precizie mulțumitoare la ora actuală. Faptul că electrolitul NY este dizolvat în solventul S, produce o modificare a coeficienților de activitate și a numerelor de transport ale ionilor respectivi. În literatura de specialitate există relativ puține date sigure privind numerele de transport și conductibilitățile ionice în solvenți neapoși sau

[1] Se notează cu asterisc toate mărimile ce se referă la un solvent neapos S.

amestecuri de solvenţi, date care să permită calculul potenţialului ε_j^* cu ajutorul ecuaţiilor lui Henderson sau Planck. Coeficienţii de activitate în alţi solvenţi decît apa presupun repere diferite pentru fiecare solvent în parte, iar corelaţia dintre acestea nu este încă satisfăcător definită. Introducerea deci în calcule a coeficienţilor de activitate γ_i^* implică includerea mărimii necunoscute ${}_m\gamma_i$ numită *efect al mediului* asupra ionului i, după cum se poate vedea din corelaţia:

$$\gamma_i^* = {}_s\gamma_i \cdot {}_m\gamma_i \,, \tag{248}$$

în care ${}_s\gamma_i$ este coeficientul de activitate al ionului i raportat la soluţia de diluţie infinită în solventul S, acest coeficient reprezentînd aşa-numitul *efect al sării*. De asemenea, solvenţii polari pot contribui direct, într-o măsură mai mare sau mai mică, la formarea stratului dublu electrochimic şi deci o fracţiune a potenţialului ε_j^* poate fi datorită joncţiunii *apă/solvent S*. Se mai poate adăuga faptul că la deducerea ecuaţiei lui H e n d e r s o n (246), pentru joncţiuni a două soluţii apoase, se face abstracţie de transportul electroconvectiv al solventului care implică un termen de forma $\frac{RT}{\mathcal{F}} \sum \frac{n_S}{z_S} \mathrm{d}\ln a_S$. În cazul unei joncţiuni de tipul celei considerate în (247) acest termen nu poate fi neglijat, iar evaluarea lui implică dificultăţi remarcabile de ordin teoretic şi practic. Faptele menţionate mai sus explică de ce potenţialul care apare la joncţiunea dintre două soluţii în solvenţi diferiţi nu poate fi încă evaluat prin calcul.

Experimental, determinarea potenţialului ε_j^* se poate face, în principiu, măsurînd t.e.m. a unei celule de forma:

Electrod reversibil în raport cu ionul X	$MX\,(m_1)$ *(apă)* ‖ $NY\,(m_2)$ *(solvent S)*	*Electrod reversibil în raport cu ionul Y*	(249)

pentru care se poate scrie

$$\varepsilon_j^* = \mathcal{E}_{249} - \varepsilon_X^0 - \varepsilon_Y^{0*} - \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{m_Y \cdot \gamma_Y^*}{m_X \cdot \gamma_X} \,. \tag{250}$$

În literatura de specialitate se găsesc, pentru mulţi solvenţi, date privind potenţialele standard de electrod şi coeficienţii de activitate γ^*, dar introducerea acestor mărimi în ecuaţia (250) conduce la valori fără semnificaţie pentru potenţialul de difuziune ε_j^*.

C. D e L i g n y şi M. R e h b a c h [113] au determinat experimental valorile ε_j^* pentru celula:

Pt; H_2 (1 atm)	*Soluţia tampon* *(metanol-apă)*	KCl *(sat)* *(apă)*	*Electrod de referinţă*	(251)

Folosind soluţii standard de pH* cunoscut, ε_j^* se poate calcula cu ecuaţia:

$$\varepsilon_j^* = \mathcal{E}_{251} - \varepsilon_{ref}^0 - 0{,}05916\, p\mathrm{H}^* \text{ (la 25°C)} \tag{252}$$

Rezultatele acestor măsurări efectuate la 25°C, reprezentate în figura 3.4, arată că la concentrații de peste 80% metanol, valorile ε_j^* ating ordinul de mărime al zecilor de milivolți, ajungînd pentru alcoolul absolut la—134, 7mV.

Deoarece compoziția ionică, a celor două soluții ce alcătuiesc joncțiunea, rămîne constantă, variația atît de mare a potențialului ε_j^* cu concentrația în metanol pare greu de explicat. Ținînd seama de faptul că potențialul standard al electrodului de hidrogen este considerat în mod convențional egal cu zero atît în soluție apoasă și în metanol, este probabil că mărimea măsurată de Ligny și Rehbach reprezintă mai curînd suma $\varepsilon_j^* + \varepsilon_H^0$, decît ε_j^* propriu-zis [1]).

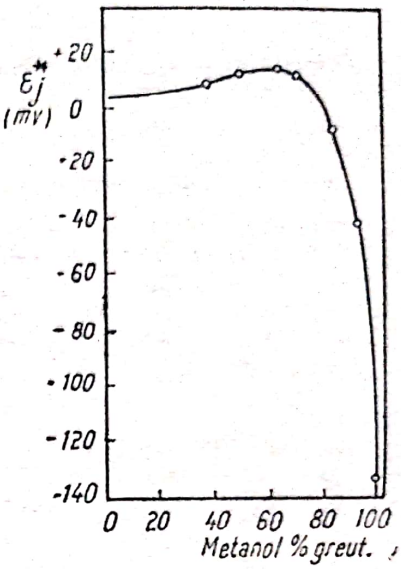


Fig. 3.4. Variația potențialului ε_j^* la joncțiunea celulei (251) în funcție de conținutul în alcool al soluției tampon după C. L. De Ligny și M. Rehbach [113].

K. Schwabe și H. Geisler [114] au determinat pe cale experimentală valoarea probabilă a potențialului ε_j^* utilizînd electrodul

$$\underset{(\text{în metanol } 98\,\%)}{\text{Hg; Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\,(sat),\ \text{CH}_3\text{COONa}\ (sat)}, \qquad (253)$$

pentru care suma $(\varepsilon_j^* + \varepsilon^0) = 173{,}5$ mV s-a măsurat cu ajutorul celulei:

$$\underset{(\text{în metanol } 98\,\%)}{\text{Hg; Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\,(sat),\ \text{CH}_3\text{COONa}\ (sat)} \ \Big\|_{\varepsilon_{j_1}^*}\ \underset{(\text{în apă})}{\text{KCl}\ (sat),\ \text{Hg}_2\text{Cl}_2;\ \text{Hg}} \qquad (254)$$

Pentru a evalua apoi contribuția lui ε_j^* la valoarea de 173,5 mV, autorii mai sus citați au măsurat t.e.m. ale celulelor:

$$\underset{(\text{în apă})}{\text{Hg; Hg}_2\text{Cl}_2,\ \text{KCl}\ (sat)} \ \Big\|_{\varepsilon_{j_2}^*}\ \begin{matrix}\text{soluție}\\ \text{standard}\end{matrix}, (1-x)S + x\text{H}_2\text{O}\ \Big|\ \text{H}_2(1\text{ atm});\ \text{Pt} \qquad (255)$$

și

$$\underset{\substack{\text{(în metanol 98\%)}}}{\begin{matrix}\text{Hg; Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\,(sat),\\ \text{CH}_3\text{COONa}\,(sat)\end{matrix}} \ \Big\|_{\varepsilon_{j_3}^*}\ \begin{matrix}\text{soluție}\\ \text{standard}\end{matrix}, (1-x)\,S + x\text{H}_2\text{O}\ \Big|\ \text{H}_2(1\text{ atm});\ \text{Pt} \qquad (256)$$

Tensiunile electromotoare ale celulelor (255) și (256) precum și diferențele $\mathscr{E}_{255} - \mathscr{E}_{256}$ și $\mathscr{E}_{255} - \mathscr{E}_{256} - \mathscr{E}_{254}$ sînt reproduse în tabela 3.7 pentru cîțiva

[1] Valorile ε_j^* măsurate de Ligny și Rehbach rămîn totuși foarte utile din punct de vedere experiemental permițînd corectarea măsurilor de $p\text{H}^*$ în amestecuri metanol-apă cu un pH-metru etalonat cu soluții standard apoase.

Tabela 3.7

Valorile ε_{255}, ε_{256}, $(\varepsilon_{255}-\varepsilon_{256})$ şi $(\varepsilon_{255}-\varepsilon_{256})-\varepsilon_{254}$ în diferite amestecuri de solvenţi

Solvent vol %	Apă vol %	ε_{255} mV	ε_{256} mV	$\varepsilon_{255}-\varepsilon_{256}$ mV	$(\varepsilon_{255}-\varepsilon_{256})-\varepsilon_{254}$ mV
Metanol					
10	90	−530,4	−699,1	168,7	−4,8
30	70	−546,6	−716,6	170,0	−3,5
50	50	−573,5	−744,6	171,1	−2,4
70	30	−604,3	−775,4	170,0	−3,5
90	10	−634,8	−804,9	170,1	−3,4
Izopropanol					
10	90	−529,7	−695,8	166,1	−7,4
30	70	−552,2	−722,0	169,8	−3,7
50	50	−586,2	−761,1	174,8	+1,3
70	30	−626,8	−805,0	178,2	+4,7
90	10	−686,4	−874,3	187,9	+14,4
Dioxan					
10	90	−534,3	−699,5	165,2	−8,3
30	70	−569,4	−733,7	164,3	−9,2
50	50	−614,2	−781,4	167,3	−6,3
70	30	−672,5	−838,8	166,3	−7,2
90	10	−731,2	−898,7	167,4	−6,1
Acetonă					
10	90	−533,3	−701,1	167,8	−5,7
30	70	−556,5	−725,0	168,5	−5,0
50	50	−590,0	−760,0	170,0	−3,5
70	30	−641,0	−813,0	172,0	−1,5
90	10	−719,0	−891,0	172,0	−1,5

solvenţi S. Se poate observa în această tabelă că diferenţa $\mathscr{E}_{255}-\mathscr{E}_{256}$ este independentă de $\mathscr{E}_{254}$, indiferent de amestecul $(1-x)\,S+x\mathrm{H_2O}$. Se deduce deci că:

$$\varepsilon^*_{j_1}=\varepsilon^*_{j_2}-\varepsilon^*_{j_3} \tag{257}$$

Autorii consideră apoi că valoarea ε^*_j este compusă dintr-o parte ε^*_{jd} datorită difuziei ionilor şi alta ε^*_j datorită joncţiunii a doi solvenţi diferiţi. Astfel:

$$\varepsilon^*_{j_1}=\varepsilon^*_{j_d}(\mathrm{CH_3COONa}\|\mathrm{KCl})+\varepsilon^*_j(\mathrm{CH_3OH}\|\mathrm{H_2O}) \tag{258}$$

$$\varepsilon^*_{j_2}=\varepsilon^*_{j_d}(\mathrm{KCl}\|\mathrm{H^+}A^-)+\varepsilon^*_j(\mathrm{H_2O}\|x\mathrm{H_2O}) \tag{259}$$

$$\varepsilon^*_{j_3}=\varepsilon^*_{j_d}(\mathrm{CH_3COONa}\|\mathrm{H^+}A^-)+\varepsilon^*_j\,(\mathrm{CH_3OH}\|x\mathrm{H_2O}) \tag{260}$$

Ţinînd seama de relaţiile (257), (258), (259) şi (260) se poate compara grupul de termeni:

$$(d)\quad \varepsilon^*_{j_d}(\mathrm{CH_3COONa}\|\mathrm{H^+}A^-)+\varepsilon^*_{j_d}(\mathrm{CH_3COONa}\|\mathrm{KCl})-\varepsilon^*_{j_d}(\mathrm{KCl}\|\mathrm{H^+}A^-)$$

Scanned with OKEN Scanner

cu grupul,

$$(l)\quad \varepsilon_j^*(H_2O\|xH_2O)-\varepsilon_j^*(CH_3OH\|xH_2O)-\varepsilon_j^*(CH_3OH\|H_2O)$$

Grupul (d) poate fi calculat cu ajutorul ecuației indicate de P. B u c h i [115], care fără a ține seama de posibilitatea formării perechilor de ioni și de variația coeficienților de activitate și a mobilității ionilor cu concentrația, conduce la o valoare de 20 ± 10 mV. Deoarece grupul (d) trebuie să fie aproximativ egal cu grupul (l), luînd $x=1$ pentru o serie de soluții tampon apoase, primul termen din grupul (l) dispare și se obține valoarea ε_j^* la joncțiunea metanol-apă. Calculul indică valori de ordinul de mărime a cîțiva milivolți. Valori asemănătoare au fost obținute și prin măsurări polarografice [116, 117]. Faptul că ε_j^* $(CH_3OH\|H_2O)$ au o valoare mult mai mică decît valoarea de 134,7 mV măsurată experimental pentru ε_j^* este datorat probabil, așa cum s-a mai subliniat mai sus, convenției potrivit căreia ε_{II}^0 este egal cu zero în orice mediu.

Interpretarea măsurărilor potențiometrice ale tensiunilor electromotoare la celulele cu joncțiune de electroliți dizolvați în solvenți diferiți trebuie făcută deci cu mare atenție. Din punct de vedere experimental se impun celulele în care joncțiunea păstrează o structură și o compoziție practic invariabilă în toată seria de măsurări necesare ceea ce face ca potențialul ε_j^* să rămînă practic constant. În acest mod, folosind sisteme de celule adecvate, ε_j^* este eliminat apoi prin calcul. Nu trebuie însă pierdut din vedere că și în cazul în care ε_j^* este menținut constant și eliminat din calcule, constantele de echilibru determinate în alți solvenți decît apa au un caracter „aparent". Valorile lor rezultă pe baza unor convenții ce nu pot avea aplicabilitate pentru orice solvent. Diferite probleme privind semnificația constantelor de echilibru calculate din date potențiometrice relativ la alți solvenți decît apa pot fi găsite în lucrările lui R. B a t e s [64] [152] [153], L. B e n e t și J. G o y a n [151], G. C h a r l o t [154] și W. G e l s e m a [30].

3.1.4.3. Măsurarea tensiunii electromotoare a celulelor electrochimice. Aparatură, tehnică de lucru. În funcție de natura electrozilor și de concentrația soluțiilor de electroliți care alcătuiesc o celulă electrochimică, rezistența electrică a acesteia poate varia între limite foarte largi. Astfel, în timp ce celulele formate dintr-un electrod de calomel saturat și un electrod metalic (hidrogen, chinhidronă, argint etc.) au o rezistență interioară de $10^4-10^5\,\Omega$, celulele care includ un electrod de sticlă au o rezistență interioară ce poate ajunge pînă la 100 MΩ.

Rezistența electrică interioară a celulei are un rol covîrșitor în alegerea aparaturii necesare măsurării tensiunii electromotoare a acesteia. Acest lucru se datorește faptului că în timpul măsurării, curentul electric care străbate celula trebuie să fie cu atît mai mic cu cît rezistența interioară a celulei este mai mare. În caz contrar, se va măsura o tensiune mult diferită de tensiunea electromotoare a celulei, datorită căderii de tensiune corespunzătoare rezistenței circuitului. Ținînd seama de această observație, aparatura utilizată pentru măsurarea tensiunii electromotoare a celulelor electrochimice este în general de două tipuri:

Scanned with OKEN Scanner

— *potențiometre simple*, bazate pe metoda compensației (Poggendorff), destinate măsurărilor în cazul celulelor cu rezistență mică ($10^5\ \Omega$ și mai mici);

— *potențiometre electronice*, destinate măsurării t.e.m. a celulelor cu electrod de sticlă, deci care au o rezistență interioară mare (de ordinul de mărime al megaohmilor).

a) *Potențiometre simple*. Cele mai precise măsurări de tensiuni electromotoare la celulele cu rezistență interioară mică se fac prin metoda compensației, folosind o punte potențiometrică cu galvanometru ca instrument de zero. Prin această metodă, tensiunea electromotoare a celulei studiate este comparată direct cu tensiunea electromotoare a unei *celule standard*. Aparatul cu care se face această comparație este un *potențiometru*. Principiul de funcționare al potențiometrului constă în compensarea tensiunii electromotoare a celulei studiate cu o tensiune de aceeași valoare dar de semn opus, produsă de o sursă de curent continuu. Aducerea tensiunii de compensare la valoarea t.e.m. a celulei se face cu ajutorul unei punți potențiometrice (fig. 3.5). Aceeași operație se efectuează în prealabil, pentru compensarea t.e.m. a celulei standard. Dacă se notează cu R_X și R_S, rezistențele introduse în circuitul potențiometric pentru compensarea t.e.m. a celulei de măsurat și a celulei standard, tensiunea electromotoare a celulei $\mathcal{E}_X$ va fi dată de relația:

$$\mathcal{E}_X = \mathcal{E}_S \frac{R_X}{R_S}, \qquad (261)$$

în care $\mathcal{E}_S$ este t.e.m. a celulei standard. Dacă rezistența R_2 din circuitul potențiometric (fig. 3.5) este un fir cu diametrul riguros constant pe toată lungimea lui, rezistențele R_X și R_S pot fi înlocuite cu lungimea firului introdus în circuitul de compensare pentru cele două celule. Aceste lungimi se măsoară de la extremitatea din stînga a rezistenței R_2 pînă la poziția contactului mobil C. În schema din figura 3.5, R_1 este o rezistență variabilă care reglează tensiunea aplicată la capetele rezistenței R_2, prin schimbarea poziției contactului mobil D. Cu ajutorul rezistenței R_1 se poate regla în așa fel puntea încît pe întreaga lungime a rezistenței R_2 (de obicei 1 018 mm) să fie compensată t.e.m. a celulei standard (celulă Weston a cărei t.e.m. este 1,018 V). Astfel 1 mm lungime pe rezistența R_2 corespunde la o tensiune electromotoare de 1 mV. În acest mod, t.e.m. a celulei, $\mathcal{E}_X$, se poate citi

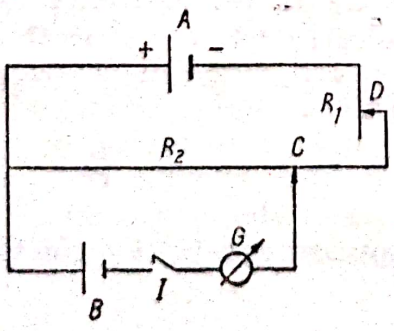


Fig. 3.5. Punte potențiometrică simplă.

direct pe o riglă gradată în milimetri așezată sub firul potențiometric R_2. La bornele B se leagă pe rînd celula standard și celula de măsurat, A este sursa de curent continuu, G un galvanometru (instrument de zero), iar I este un întrerupător. O instalație ca cea din figura 3.5 permite măsurarea tensiunilor electromotoare cu o precizie de ± 1 mV.

Dacă măsurarea tensiunii electromotoare trebuie făcută cu o precizie mai mare ($\pm 0{,}1 — \pm 0{,}01$ mV), rezistența R_2 din instalația precedentă este înlocuită cu două cutii de rezistențe decadice, etalonate și identice între ele (fig. 3.6). Calibrarea acestei punți potențiometrice se face cu ajutorul unei celule standard, astfel încît în momentul compensării t.e.m. a acesteia, rezistența cutiei decadice *1* să fie introdusă în întregime în circuit, iar rezistența cutiei decadice *2* să fie complet scoasă din circuit. Acest lucru se realizează prin reglarea rezistenței R_1, după ce toate ploturile cutiei *1* au fost scoase afară din orificiile de contact. Pentru compensarea t.e.m. a celulei de măsurat, se manipulează cu ploturile cutiei decadice *2*, astfel încît orice rezistență introdusă în cutia decadică *2* să fie scoasă concomitent din cutia decadică *1*. În acest mod, în permanență, rezistența totală în circuitul potențiometric rămîne constantă. În tot timpul acestei operații de compensare, cursorul D al rezistenței R_1 rămîne pe aceeași poziție, fixată anterior la calibrare. Schema din figura 3.6 funcționează deci identic cu schema din figura 3.5, contactul fix C' avînd acum rolul contactului mobil C.

Cutiile de rezistențe decadice cu ploturi sînt înlocuite în potențiometrele de fabricație recentă cu rezistențe înglobate într-un aparat unitar și manipulate din exterior cu ajutorul unei serii de comutatoare. Un astfel de potențiometru este arătat schematic în figura 3.7. Rezistențele variabile *1*, *2* și *3* permit compensarea t.e.m. a celulei standard prin tensiunea sursei B, iar rezistențele *4* și *5* permit, la rîndul lor, compensarea t.e.m. a celulei de măsurat. Domeniul de măsurare al potențiometrului poate fi schimbat cu ajutorul rezistențelor *6* introduse în circuit în mod diferențiat cu ajutorul sistemului de comutare C. Sistemul de rezistențe *7* asigură protejarea galvanometrului legat la bornele *a* și *b*. Rezistența variabilă R_T permite compensarea variației t. e. m. a celulei standard cu temperatura.

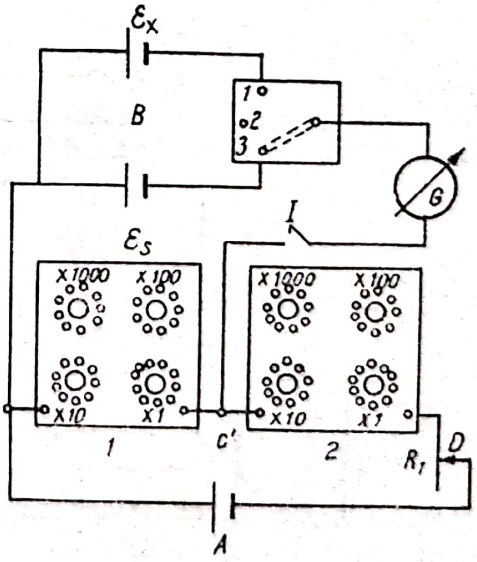


Fig. 3.6. Punte potențiometrică cu cutii decadice de rezistențe.

b) *Potențiometre electronice.* Sînt folosite două sisteme de potențiometre electronice: *1*) cu instrument de zero și *2*) cu instrument de măsură directă numit și voltmetru electronic. Primul tip este mult mai precis ($\pm 0{,}05$ mV), în timp ce voltmetrul electronic, deși atinge o precizie de numai ± 1 mV, are avantajul de a putea fi adaptat instalațiilor de măsurare continuă și

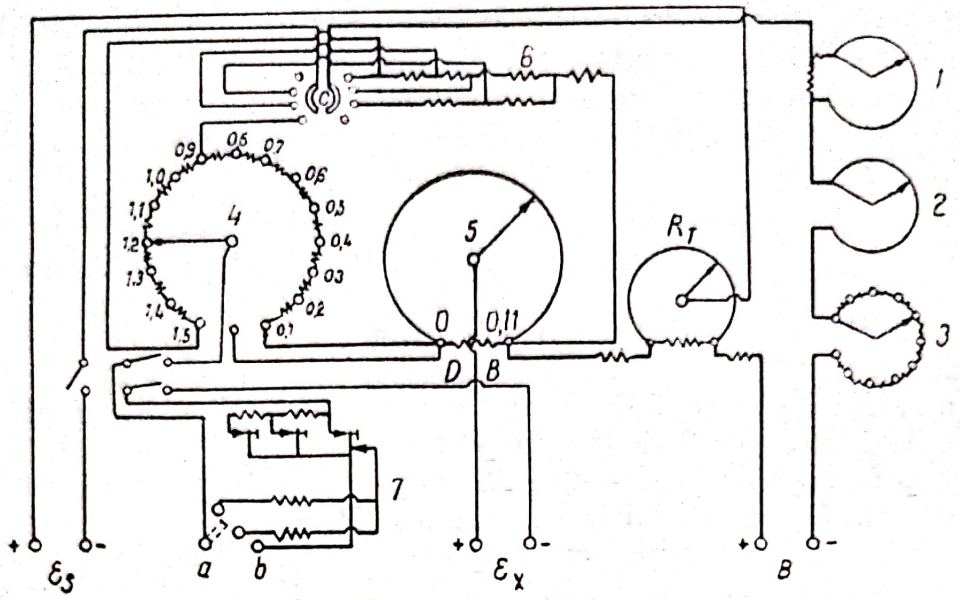


Fig. 3.7. Schema generală a unui potenţiometru simplu.

înregistrare automată. În măsurările destinate studiului echilibrelor chimice în soluţie se folosesc exclusiv potenţiometre cu instrument de zero, precizia voltmetrelor electronice fiind insuficientă acestor scopuri.

Mecanismul de funcţionare al potenţiometrelor electronice va fi explicat în linii generale cu ajutorul schemei simplificate din figura 3.8. Elementul principal în această schemă îl constituie tubul electronic T al cărui filament este încălzit cu ajutorul sursei $\mathcal{E}_f$. Electronii emişi de filament sînt atraşi de placa P, prin acţiunea potenţialului pozitiv impus cu ajutorul unei tensiuni $\mathcal{E}_B$.

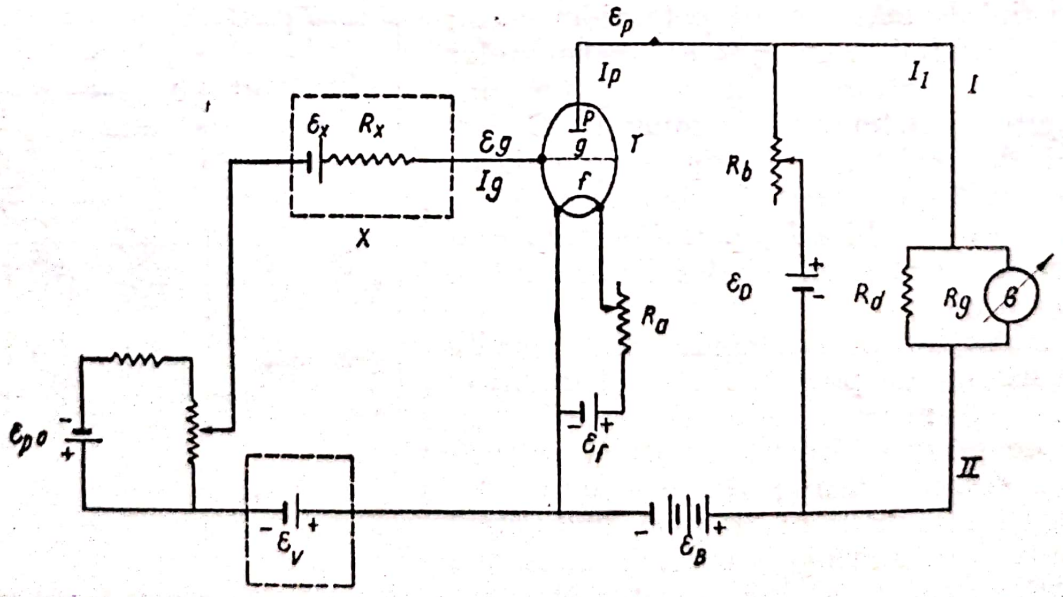


Fig. 3.8. Schema de principiu a unui potenţiometru electronic.

Curentul care se stabilește astfel între filament și placă este maxim cînd grila g a tubului electronic este negativată. În caz contrar, curentul filament-placă este diminuat. Variația intensității curentului de placă I_p în funcție de potențialul grilei ε_g, pentru unul din tuburile folosite în construcția potențiometrelor electronice (tubul FP-54) este reprezentată în figura 3.9. Cînd tensiunea de placă, ε_p, este constantă, panta curbei $I_p - \varepsilon_g$:

$$\Delta = \left(\frac{\partial I_p}{\partial \varepsilon_g}\right)_{\mathcal{E}_p}, \qquad (262)$$

caracterizează tubul electronic utilizat. Introducînd între filament și grilă celula X a cărei t. e. m. urmează să fie măsurată, grila g va lua potențialul acestei celule și, prin urmare, curentul de placă se va modifica în mod corespunzător. În absența celulei X, rezistența variabilă R_b poate fi astfel reglată încît în circuitul galvanometrului G curentul să fie nul, adică potențialul în punctele I și II să fie egal. În acest caz, $I_p - R_b = \mathcal{E}_D$ și se poate vedea deci rolul sursei $\mathcal{E}_D$. În circuitul galvanometrului, R_d joacă rol de șunt. Operația mai sus descrisă constituie „aducerea la zero" a instrumentului de măsură.

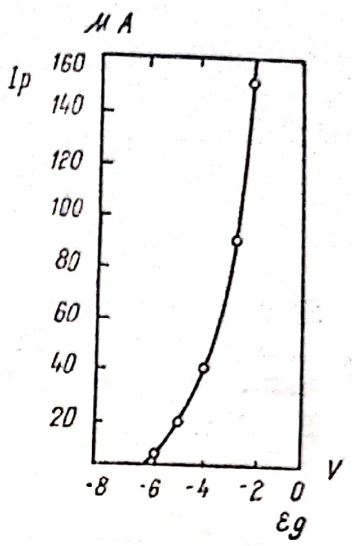


Fig. 3.9. Variația curentului de placă în funcție de potențialul de grilă pentru tubul electronic F.P. 54.

Dacă celula X este acum introdusă în circuitul filament-grilă, în circuitul de placă va apărea un curent proporțional cu t. e. m. a celulei. Acest curent este indicat de galvanometrul G a cărei scală este marcată de obicei direct în mV. Este cazul voltmetrelor electronice.

La potențiometrele cu instrument de zero, în locul celulei X, în circuitul filament-grilă se conectează bornele de ieșire ale unei punți potențiometrice. Tensiunea electromotoare a celulei X este compensată în circuitul potențiometric pînă ce galvanometrul G revine la valoarea zero.

În timpul măsurării, celula X fiind traversată de așa-numitul *curent de grilă*, valoarea t. e. m. măsurate diferă de valoarea sa reală prin $I_g \cdot R_X$ (în care I_g este intensitatea curentului de grilă, iar R_X rezistența interioară a celulei). În cazul celulelor care includ un electrod de sticlă, valoarea rezistenței R_X este foarte mare, iar produsul $I_g \cdot R_X$ poate atinge valori de ordinul zecimilor de milivolt. Din această cauză, la fabricarea potențiometrelor electronice se folosesc tuburi al căror curent de grilă este foarte mic ($\sim 10^{-12}$ A).

Dacă celula studiată are o rezistență interioară mare, iar scopul măsurării impune o precizie superioară, este necesară o corecție a t. e. m. măsurate cu căderea de tensiune $I_g \cdot R_X$. În acest scop, curentul de grilă I_g și rezistența interioară R_X trebuie măsurate în prealabil.

Scanned with OKEN Scanner

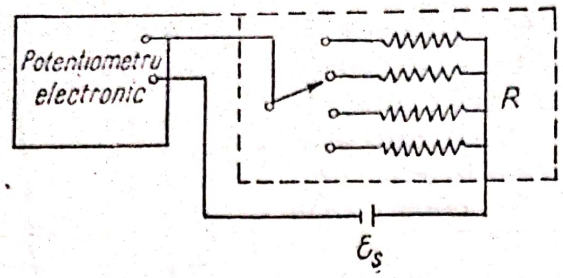


Fig. 3.10. Schema dispozitivului pentru determinarea curentului de grilă.

Pentru determinarea curentului de grilă se foloseşte dispozitivul din figura 3.10, format dintr-o serie de rezistenţe R şi o celulă standard a cărei t. e. m. $\mathcal{E}_S$ este cunoscută cu precizie.

Relaţia:

$$I_g = \frac{\mathcal{E}_S - \mathcal{E}_A}{R + R_S}, \tag{263}$$

în care $\mathcal{E}_A$ reprezintă t. e. m. aparentă, citită pe scala potenţiometrului;

R — rezistenţa de valoare cunoscută introdusă în circuit;

R_S — rezistenţa interioară a celulei standard;

permite calculul intensităţii curentului de grilă I_g. Dacă rezistenţa R are o valoare mult mai mare decît R_S,

$$R + R_S \approx R,$$

şi în acest caz relaţia (263) permite calcularea curentului de grilă fără să se cunoască cu precizie rezistenţa interioară a celulei standard R_S. Valori suficient de precise se obţin pe această cale pentru intensitatea I_g cu ajutorul unor rezistenţe R de ordinul de mărime a 10^{10}—10^{12} Ω.

Rezistenţa interioară a celulei de studiat R_X se determină după indicaţiile lui E. Eckfeldt şi G. Perley [118] cu ajutorul montajului din figura 3.11 în care:

$\mathcal{E}_X$ este t. e. m. a celulei de studiat, măsurată în primă aproximaţie cu ajutorul unui potenţiometru;

R_c — o rezistenţă standard de valoare cunoscută;

$\mathcal{U}$ — tensiunea unei surse de curent cunoscută;

$\mathcal{E}_r$ — t. e. m. măsurată cu ajutorul unui potenţiometru, la extremităţile rezistenţei R_c legată în circuit. Rezistenţa interioară a celulei R_X se poate calcula cu ajutorul relaţiei:

$$R_X = \frac{\mathcal{U} - \mathcal{E}_X - \mathcal{E}_r}{\mathcal{E}_r} \cdot R_c \tag{264}$$

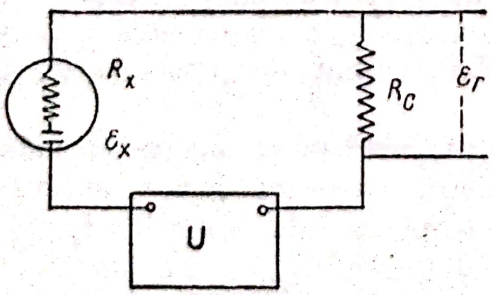


Fig. 3.11. Schema dispozitivului pentru determinarea rezistenţei interioare a celulelor electrochimice.

Deoarece de cele mai multe ori celulele care necesită o corecție a t. e. m. măsurate, cu căderea de tensiune $I_g \cdot R_X$, sînt celule ce includ un electrod de sticlă, rezistența interioară a acestora este considerată practic egală cu rezistența membranei de sticlă care de obicei este indicată în fișa electrodului.

Considerînd circuitul de grilă din schema reprezentată în figura 3.8 se poate scrie:

$$\mathcal{E}_x + \mathcal{E}_{p^0} + \mathcal{E}_V = \varepsilon_g + I_g \cdot R_X, \tag{265}$$

în care:

$\mathcal{E}_x$ este t. e. m. a celulei X;

$\mathcal{E}_{p^0}$ — căderea de tensiune la trecerea curentului prin potențiometru;

$\mathcal{E}_V$ — tensiunea de negativare a grilei;

ε_g și R_X — au semnificațiile date mai sus.

Diferențiind ecuația (265) în raport cu $\mathcal{E}_{p^0}$ la $\mathcal{E}_x$ și $\mathcal{E}_V$ constante, se obține:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_g}{\mathcal{E}_{p^0}\, \mathcal{E}_x, \mathcal{E}_V}\right) + \left(\frac{I_g}{\mathcal{E}_{p^0}\, \mathcal{E}_X, \mathcal{E}_V}\right) \cdot R_X = 1 \tag{266}$$

Notînd cu z_g impedanța grilei, care reprezintă inversul pantei curbei $I_g - \varepsilon_g$, ecuația (266) se mai poate scrie sub forma:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_g}{\mathcal{E}_{p^0}\, \mathcal{E}_X, \mathcal{E}_V}\right) = \frac{z_g}{z_g + R_X}. \tag{267}$$

Variația tensiunii de grilă în raport cu variația tensiunii dată de circuitul potențiometric, adică raportul $\frac{\varepsilon_g}{\mathcal{E}_{p^0}}$, constituie *sensibilitatea circuitului de intrare*. Din ecuația (267) rezultă că această sensibilitate este cu atît mai mare cu cît rezistența interioară a celulei de măsurat este mai mică și cu cît impedanța grilei tubului electronic folosit este mai mare. Dar, cu cît sensibilitatea circuitului de intrare este mai mare, cu atît variația intensității curentului de placă va fi mai mare și deci *sensibilitatea globală* a aparatului mai mare. Pentru a mări sensibilitatea globală a potențiometrelor se folosesc etaje de amplificare suplimentare.

Majoritatea potențiometrelor electronice de fabricație recentă au domenii de sensibilitate diferite și scări marcate atît în mV cît și în *p*H. Din această cauză, multe dintre ele sînt livrate sub denumirea de *p*H-metre.

Calibrarea tuturor potențiometrelor electronice se face cu ajutorul unei celule standard după indicațiile date în modul de lucru al fiecărui aparat.

În schema din figura 3.12 sînt date spre exemplificare circuitele potențiometrului Beckman model *G* *p*H-metru. Așa cum se poate vedea pe această schemă, potențiometrul Beckman model *G*, ca de altfel majoritatea potențiometrelor de fabricație recentă, include în construcția sa celula standard necesară calibrării și o rezistență variabilă cu ajutorul căreia se efectuează compensarea variațiilor cu temperatura a t. e. m. a acestei celule. Introducerea consecutivă în circuitul de intrare a celulei standard ($\mathcal{E}_S$) sau a celulei

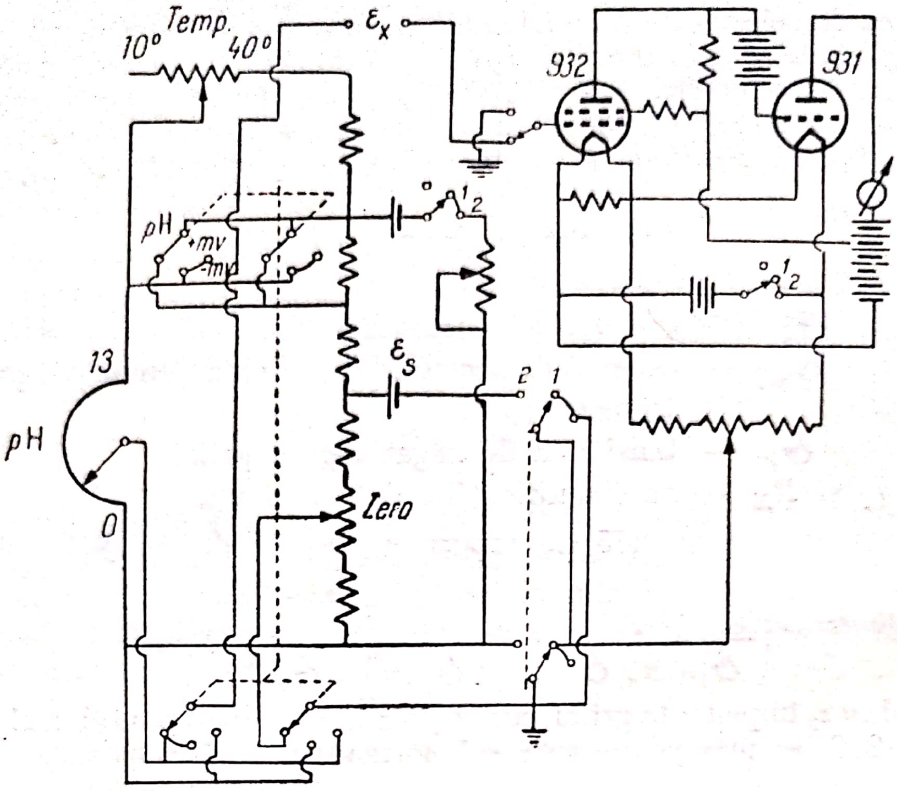


Fig. 3.12. Schema de principiu a potenţiometrului Beckman model *G*, *p*H-metru.

de măsurat ($\mathcal{E}_X$), se face cu ajutorul unui sistem de comutatoare comandate din exteriorul aparatului. Un al doilea sistem de comutatoare permite trecerea de la scările de mV la scările de *p*H.

c) *Celule etalon.* Aşa cum s-a arătat mai sus, măsurarea t. e. m. a unei celule electrochimice se face în raport cu t. e. m. a unei celule standard care are rol de etalon. În acest scop se foloseşte de cele mai multe ori *celula normală Weston*, care are o tensiune electromotoare constantă şi reproductibilă. Această celulă poate fi reprezentată schematic prin:

$$\underset{10\%}{(Cd—Hg)} \left| Cd\,SO_4 \frac{8}{4} H_2O\ (s),\ \underset{(sat)}{CdSO_4},\ Hg_2SO_4\,(s) \right| Hg\ (l) \qquad (268)$$

Electrodul de mercur al acestei celule constituie polul pozitiv, iar tensiunea electromotoare la 20°C este de 1,01864 V. Variaţia tensiunii electromotoare a celulei normale Weston în funcţie de temperatură este dată de relaţia,

$$\mathcal{E}_t = 1{,}01864 - 4{,}06.10^{-5}\,(t-20) - 9{,}5.10^{-7}\,(t-20)^2 + 10^{-8}\,(t-20)^3 \qquad (269)$$

cu ajutorul căreia se poate calcula coeficientul de temperatură al t. e. m. în $mV \cdot grad^{-1}$:

$$\frac{d\,\mathcal{E}_t}{dt} = -0{,}0406 - 0{,}0019\,(t-20) + 0{,}00003\,(t-20)^2. \qquad (270)$$

Dînd coeficientului de temperatură $\frac{d\mathcal{E}_t}{dt}$ valoarea zero și rezolvînd ecuația (270) în raport cu t se poate deduce că t.e.m. a celulei normale Weston trece printr-un maxim pentru $t=+3°C$. Între 25° și 35°C (domeniul de temperatură obișnuit în care se efectuează măsurările), variația t.e.m. a celulei normale Weston cu temperatura este de 0,05—0,06 mV pe grad, ceea ce indică necesitatea termostatării acestei celule în cursul măsurărilor exacte. Studiile întreprinse de G. V i n a l [119] au arătat că celula normală Weston poate fi folosită într-un domeniu de temperatură cuprins între —20°C și +43,6°C. Limita inferioară a acestui domeniu corespunde temperaturii de congelare a soluției de $CdSO_4$, iar limita superioară temperaturii de tranziție a sulfatului de cadmiu hidratat. În figura 3.13 este reprezentată variația t.e.m. a acestei celule în funcție de temperatură în domeniul stabilit de Vinal.

Dacă în celula (268), soluția de $CdSO_4$ saturată la temperatura ordinară este înlocuită cu o soluție de $CdSO_4$ saturată la 4°C, se obține așa-numita *celulă Weston nesaturată*. Această celulă are un coeficient de variație al t.e.m. cu temperatura mai mică decît în cazul celulei normale Weston. Din această cauză, celula Weston nesaturată este recomandată în măsurările de înaltă precizie. Majoritatea potențiometrelor electronice fabricate în U.S.A. conțin o celulă Weston nesaturată.

Coeficientul de variație a t.e.m. în funcție de temperatură este micșorat dacă amalgamul de cadmiu din celula Weston conține bismut metalic. W. V o s b u r g h și c o l a b o r a t o r i i [120,121] au obținut astfel celula:

$$(Cd,\ Bi\text{-}Hg)\ \Big|\ CdSO_4\cdot\frac{8}{3}H_2O\ (s),\ CdSO_4,\ Na_2SO_4\cdot 2\,H_2O\ (s),\ Hg_2SO_4\ (s)\ \Big|\ Hg\ (l) \qquad (271)$$

al cărui coeficient $\frac{d\mathcal{E}_t}{dt}$ este de numai $1{,}3\cdot 10^{-5}\ V\cdot grad^{-1}$, în jurul temperaturii de 25°C. Calculul t.e.m. a acestei celule la diferite temperaturi se poate face cu ajutorul ecuației:

$$\mathcal{E}_t=1{,}0188+1{,}3\cdot 10^{-6}\ (t-25). \qquad (272)$$

În unele laboratoare se mai folosește ca celulă etalon, celula de tip C l a r k [122]:

$$Hg\ \Big|\ Hg_2SO_4\ (s),\ \underset{(sat)}{ZnSO_4},\ ZnSO_4\cdot 7\,H_2O\ (s)\ \Big|\ \underset{10\,\%}{Zn\text{-}Hg} \qquad (273)$$

a cărei t.e.m. este calculată pentru diferite temperaturi cu relația:

$$\mathcal{E}_t=1{,}4325-1{,}119\cdot 10^{-3}\ (t-15)-7\cdot 10^{-6}(t-15)^2. \qquad (274)$$

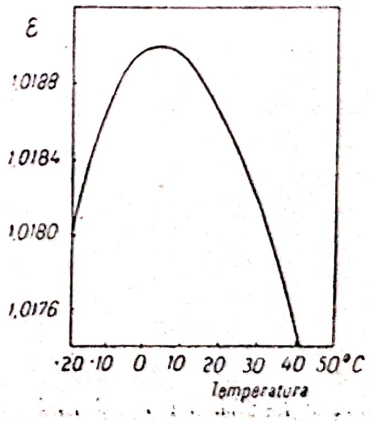


Fig. 3.13. Variația t.e.m. a celulei normale Weston în funcție de temperatură.

3.1.5. STUDIUL POTENȚIOMETRIC AL ECHILIBRELOR CHIMICE IN SOLUȚIE

3.1.5.1. Determinarea compoziției complecșilor. O statistică asupra datelor cuprinse în lucrarea lui J. Bjerrum, G. Schwarzenbach și L. C. Sillén, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes* [123], arată că metodele potențiometrice sînt utilizate în proporție de circa 75% în studiile privind echilibrele chimice în soluție și determinarea constantelor de echilibru. Această preferință a analiștilor pentru metodele potențiometrice se explică atît prin precizia mare a măsurărilor potențiometrice cît și prin diversitatea de electrozi reversibili în raport cu diferiți cationi sau anioni. În ultimul timp, folosirea echilibrelor competitive a făcut posibilă construirea de electrozi reversibili în raport cu moleculele neîncărcate ale unor liganzi neutri [96—100], [124, 125], ceea ce a lărgit considerabil sfera de folosire a metodelor potențiometrice în studiul echilibrelor de complexare.

Interpretarea cantitativă a echilibrelor de formare a complecșilor se face totdeauna pe baza analizei unei funcții de concentrație (v. cap. 2). Aceste funcții au o formă diferită pentru tipuri diferite de complecși. Este util deci ca studiul complecșilor în soluție să înceapă cu determinarea tipului și numărului de complecși formați.

Tensiunea electromotoare a diferitelor tipuri de celule menționate în 3.1.4. poate fi exprimată în mod general prin ecuația:

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^{0'} + \mathscr{E}_j - \frac{RT}{z\mathscr{F}} \ln C, \tag{275}$$

în care:

$\mathscr{E}^{0'}$ este o constantă caracteristică celulei (v. 3.1.4);
$\mathscr{E}_j$ — potențialul de difuziune care este egal cu zero în cazul celulelor fără transport;
C — un termen care depinde de concentrația sau activitatea uneia sau a mai multor specii, participînd la reacția celulei.

Dacă unei serii de măsurări i se impun condiții experimentale care asigură:
— menținerea temperaturii la valoare constantă în limite de $\pm 0{,}1°C$;
— menținerea coeficienților de activitate ai tuturor ionilor la valoare constantă astfel încît termenul C să depindă numai de concentrația uneia sau a mai multor specii în echilibru;
— valoarea potențialului $\mathscr{E}_j$ să fie neglijabilă;
— valoarea constantei $\mathscr{E}^{0'}$ să poată fi determinată utilizînd soluții în care C este cunoscut, ecuația (275) se poate scrie și sub forma

$$\mathscr{E}' = \mathscr{E} - \mathscr{E}^{0'} - \varepsilon_j = -\frac{RT}{z\mathscr{F}} \ln C. \tag{276}$$

Fracțiunea $\mathscr{E}'$ din tensiunea electromotoare a unei celule electrochimice, dependentă de termenul de concentrație C, poate fi deci calculată cu ajutorul ecuației (276) dacă se măsoară $\mathscr{E}$. $\mathscr{E}'$ se denumește *tensiune electromotoare specifică*.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă termenul C este funcție de concentrația uneia din speciile chimice existente în soluție, de exemplu ionul central B, adăugarea unei alte particule, de exemplu un ligand A, care formează cu B unul sau mai mulți complecși, va duce la o variație a valorii lui $\bar{n}'$. Evident, adaosul ligandului A nu trebuie să afecteze condițiile în care a fost stabilită relația (276) și enumerate mai sus.

Dacă $\bar{n}'$ rămîne constant la adăugarea ligandului A, se trage concluzia că acesta nu formează complecși cu B. Măsurările se conduc de obicei sub forma unei titrări potențiometrice și se reprezintă pe un grafic — lg C în funcție de volumul de complexant adăugat. În figura 3.14 este arătată alura curbelor de acest fel pentru cazul titrării unei soluții a ionului central B cu diferiți liganzi, presupunînd formarea de complecși 1 : 1 de stabilități diferite. Pe acest grafic curba punctată reprezintă valoarea inițială a concentrației ionului metalic exprimată în — lg **B**, presupunînd variația de volum neglijabilă. Se poate observa că o curbă de titrare este cu atît mai distanțată de curba punctată, care constituie un reper de origine, cu cît complexul format este mai stabil. Variația lui $\bar{n}'$ este deci funcție atît de concentrația ligandului adăugat cît și de stabilitatea complexului care se formează.

Se va considera acum formarea unui singur complex, B_qA_p, a cărui compoziție urmează să fie determinată [156]. Reacția de formare a acestui complex din ionul central B și ligandul A,

$$q\,B + p\,A \rightleftarrows B_qA_p \qquad (277)$$

este caracterizată prin constanta de stabilitate:

$$\beta_{qp} = \frac{[B_qA_p]}{b^q \cdot a^p}\,.$$

Pentru a interpreta fenomenele ce se produc în soluție se stabilește următorul sistem de ecuații:

$$\begin{aligned} [B_q\,A_p] &= \beta_{qp} \cdot b^q \cdot a^p \\ \mathbf{A} &= a + p\,[B_q\,A_p] \\ \mathbf{B} &= b + q\,[B_q\,A_p] \end{aligned} \qquad (278)$$

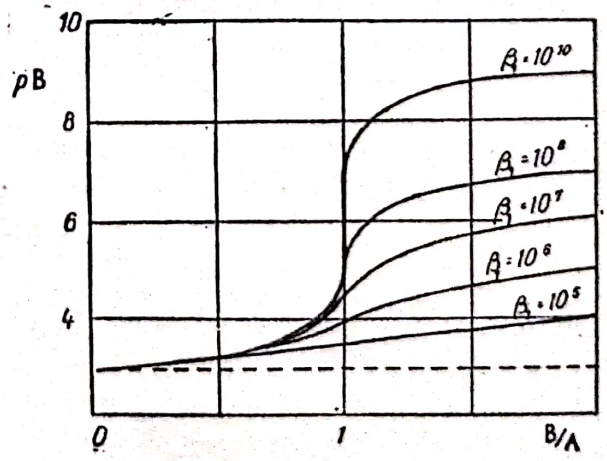


Fig. 3.14. Curbele de titrare ale unui ion metalic B cu diferiți coordinați, presupunîndu-se formarea de complecși 1 : 1 a căror constantă β_1 variază de la 10^5 la 10^{10}.

Dacă concentrația ligandului este în exces față de concentrația ionului central B, sistemul de ecuații (278) devine:

$$\begin{gathered}\mathbf{A}=a \\ \mathbf{B}=q\,[B_q\,A_p] \\ \beta_{qp}=\frac{\frac{\mathbf{B}}{q}}{b^q\cdot\mathbf{A}^p}.\end{gathered} \tag{279}$$

Ultima ecuație din sistemul (279) poate fi scrisă și sub forma:

$$\frac{\mathbf{B}}{b^q}=q\cdot\beta_{qp}\mathbf{A}^p \tag{280}$$

Se poate observa că într-o serie de măsurări efectuate la o concentrație $\mathbf{A}=$ *constant*, raportul $\frac{\mathbf{B}}{b}$ rămîne constant pentru diferite concentrații $\mathbf{B}(\mathbf{A}\gg\mathbf{B})$ numai dacă $q=1$. Măsurînd raportul $\frac{\mathbf{B}}{b}$ cu ajutorul unei celule electrochimice de forma:

$$B|B^{z+}(\mathbf{B})\|B^{z+}(\mathbf{B}),\ A\ (\mathbf{A})|B, \tag{281}$$

a cărei tensiune electromotoare poate fi redată prin ecuația:

$$\mathcal{E}=\frac{RT}{z\mathcal{F}}\ln\frac{\mathbf{B}}{b}, \tag{282}$$

se trage concluzia că pentru $\mathbf{A}=$*constant* și îne xces față de $\mathbf{B}$, $\mathcal{E}$ nu depinde de $\mathbf{B}$ dacă $q=1$. (În ecuația (282) se consideră neglijabil potențialul de difuziune al celulei (281), fapt care se poate realiza lucrînd în prezența unui electrolit suport de concentrație predominantă). Măsurarea tensiunii electromotoare a celulei (281) la $\mathbf{A}=$ *constant* și $\mathbf{B}$ variabil poate deci indica dacă complexul format între $\mathbf{B}$ și $\mathbf{A}$ este mononuclear ($q=1$) sau polinuclear ($q>1$).

Dacă complexul format este mononuclear ($q=1$) echilibrul de formare al acestuia poate fi scris, conform notațiilor indicate în subcapitolul 1.2.1:

$$B+nA\rightleftarrows BA_n, \tag{283}$$

în care $n=p$ și reprezintă numărul de liganzi legați de ionul central.

Expresia (280) poate fi scrisă în acest caz:

$$\frac{\mathbf{B}}{b}=\beta_n\cdot\mathbf{A}^n, \tag{284}$$

și servește la determinarea valorii lui n. În acest scop, ținînd seama de (282) și (284), se obține că:

$$\mathcal{E}=\frac{RT}{z\mathcal{F}}\ln\beta_n\cdot\mathbf{A}^n, \tag{285}$$

sau

$$\mathcal{E} = 2{,}3026 \frac{RT}{z\mathcal{F}} \lg \beta_n + 2{,}3026 \frac{nRT}{z\mathcal{F}} \lg \mathbf{A}. \tag{286}$$

Se observă că funcția $\mathcal{E}$ ($\lg \mathbf{A}$) reprezintă o dreaptă a cărei pantă permite calcularea valorii lui n. Deoarece n este o cifră întreagă, măsurarea t.e.m. ε la două valori ale concentrației $\mathbf{A}$ este suficientă pentru calculul valorii liui n. În acest scop, relația (286) se scrie sub forma:

$$\lg \beta_n = \frac{\mathcal{E}}{2{,}3026 \frac{RT}{z\mathcal{F}}} - n \lg \mathbf{A}, \tag{287}$$

iar pentru două concentrații ale ligandului $\mathbf{A}_1$ și $\mathbf{A}_2$ se deduce

$$\frac{\mathcal{E}_1}{2{,}3026 \frac{RT}{z\mathcal{F}}} - n \lg \mathbf{A}_1 = \frac{\mathcal{E}_2}{2{,}3026 \frac{RT}{z\mathcal{F}}} - n \lg \mathbf{A}_2 \tag{288}$$

sau:

$$n = (\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2) \left(2{,}3026 \frac{RT}{z\mathcal{F}} \lg \frac{\mathbf{A}_1}{\mathbf{A}_2} \right)^{-1}. \tag{289}$$

Dacă concentrația ionului B este în exces față de concentrația ligandului A sistemul (278) devine:

$$\begin{gathered} \mathbf{A} = p\,[B_q A_p] \\ \mathbf{B} = b \\ \beta_{qp} = \frac{\frac{\mathbf{A}}{p}}{\mathbf{B}^q a^p}. \end{gathered} \tag{290}$$

A treia ecuație a sistemului (290) poate fi scrisă și sub forma:

$$\frac{\mathbf{A}}{a^p} = p\, \beta_{qp} \cdot \mathbf{B}^q. \tag{291}$$

Se poate observa că într-o serie de măsurări efectuate la o concentrație $\mathbf{B} = constant$, raportul $\frac{\mathbf{A}}{a}$ rămîne constant pentru diferite concentrații A, ($\mathbf{B} \gg \mathbf{A}$), numai dacă $p = 1$. Dacă raportul $\frac{\mathbf{A}}{a}$ se măsoară cu ajutorul unei celule electrochimice de forma:

$$A|A^{z-}(\mathbf{A}), B^{z+}(\mathbf{B}) \| A^{z-}(\mathbf{A})|A \tag{292}$$

a cărei tensiune electromotoare poate fi redată prin

$$\mathcal{E} = \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{\mathbf{A}}{a}, \tag{293}$$

se trage concluzia că pentru $\mathbf{B}$ = *constant*, $\mathscr{E}$ nu depinde de A dacă $p=1$. Măsurarea tensiunii $\mathscr{E}$ a celulei (292) la $\mathbf{B}$ = *constant* şi $\mathbf{A}$ variabil (în prezenţa unui electrolit suport de concentraţie predominantă care asigură condiţia ε_j = *neglijabil*), poate indica deci dacă complexul format între B şi A aparţine formulei B_qA_p sau formulei B_qA.

În cazul unui complex de tip B_qA, coeficientul q poate fi determinat prin metoda indicată mai sus, referitor la complexul BA_n. Relaţia (291) devine în acest caz:

$$\frac{\mathbf{A}}{a} = \beta_q \cdot \mathbf{B}^q, \tag{294}$$

iar q se determină fie din panta dreptei $\mathscr{E}$ (lg $\mathbf{B}$) a cărei ecuaţie este

$$\mathscr{E} = 2{,}3026\frac{RT}{z\mathscr{F}}\lg\beta_q + 2{,}3026\frac{qRT}{z\mathscr{F}}\lg\mathbf{B}, \tag{295}$$

fie cu ajutorul relaţiei:

$$q = (\mathscr{E}_1 - \mathscr{E}_2)\left(2{,}3026\ \frac{RT}{z\mathscr{F}}\ \lg\frac{\mathbf{B}_1}{\mathbf{B}_2}\right)^{-1} \tag{296}$$

În relaţiile (295) şi (296), $\mathscr{E}$ reprezintă t.e.m. a celulei (292).

Stabilirea tipului de complecşi care se formează în soluţie se poate face şi prin analiza funcţiilor de concentraţie calculate din date potenţiometrice. Se vor compara în acest scop, spre exemplificare, funcţia B j e r r u m şi funcţia L e d e n (v. 2.1.). Aceste două funcţii pot fi scrise pentru complecşii mononucleari:

$$\bar{n} = \frac{\sum_1^N n \cdot \beta_n \cdot a^n}{\sum_0^N \beta_n \cdot a^n}, \tag{297}$$

$$F = \sum_1^N \beta_n \cdot a^{n-1}, \tag{298}$$

iar pentru complecşii polinucleari

$$\bar{n} = \frac{\sum_1^Q\sum_1^P p \cdot \beta_{qp} \cdot b \cdot a^p}{\sum_1^Q\sum_0^P q \cdot \beta_{qp} \cdot b^q \cdot a^p} \tag{299}$$

$$F = \sum_1^Q\sum_1^P q \cdot \beta_{qp} b^{q-1} a^{p-1}. \tag{300}$$

Din relaţiile (297) la (300) se observă că în timp ce funcţiile $\bar{n}$ şi F nu depind în cazul complecşilor mononucleari decît de concentraţia la echilibru a ligandului, pentru complecşii polinucleari aceste funcţii depind atît de concentraţia ligandului, cît şi de concentraţia ionului central. Alurele curbelor reprezentative $\bar{n}-a$ sau $F-a$ vor fi deci independente de concentraţia

ionului central pentru complecșii mononucleari. O deplasare a acestor curbe în funcție de concentrația **B** va indica însă formarea complecșilor polinucleari. Comportări similare se observă și pentru alte funcții de concentrație ca: α_c, $\bar{\nu}$, $\frac{\bar{n}}{a}$ (v. 2.1.).

O analiză atentă a funcțiilor de concentrație poate da indicații și asupra prezenței unor reacții secundare competitive cu sistemul studiat. Astfel, reacția de formare a unui amoniacat complex,

(I) $B+NH_3 \rightleftarrows B\,NH_3$

poate fi însoțită de următoarele reacții secundare:

(II) $B+NH_3+H_2 \rightleftarrows B\,OH^- + NH_4^+$

(III) $B+2\,NH_3 \rightleftarrows B\,NH_2^- + NH_4^+$

Dacă reacțiile (II) și (III) însoțesc reacția studiată (I), alura curbelor reprezentative ale diferitelor funcții de concentrație este dependentă de concentrația ionilor NH_4^+. Astfel două curbe de formare $\bar{n}-pa$ pentru sistemul Ag (I)-NH_3, determinate în prezența unei sări de amoniu (NH_4NO_3) la două concentrații diferite, sînt deplasate în lungul axei absciselor (fig. 3.15) [155].

În cazul formării complecșilor micști, într-un sistem de exemplu B, H, A, funcțiile de concentrație sînt dependente și de concentrația ligandului secund H. Este suficient să se scrie în acest sens că:

$$\mathbf{B}=\sum_{0}^{Q}\sum_{0}^{J}\sum_{0}^{P} q[B_qH_jA_p]=\sum_{0}^{Q}\sum_{0}^{J}\sum_{0}^{P} q\cdot\beta_{qjp}b^q\cdot h^j\cdot a^p \qquad (301)$$

și

$$\mathbf{A}=\sum_{0}^{Q}\sum_{0}^{J}\sum_{0}^{P} p\,[B_qH_jA_p]=\sum_{0}^{Q}\sum_{0}^{J}\sum_{0}^{P} p\cdot\beta_{qjp}b^q\cdot h^j\cdot a^p \qquad (302)$$

pentru a observa că funcțiile $\bar{n}$, F, α_c, $\frac{\bar{n}}{a}$ sînt dependente și de concentrația ionilor de hidrogen. Curbele reprezentative ale acestor funcții, pentru valori diferite ale pH-ului soluției, vor fi diferite dacă complecșii formați sînt complecși micști de forma $B_qH_jA_p$. Aceeași remarcă se poate face pentru complecșii micști tip $B_q(OH)_nA_p$. Studiul complecșilor polinucleari este prezentat într-un capitol special al acestei lucrări. Aici a fost expusă numai

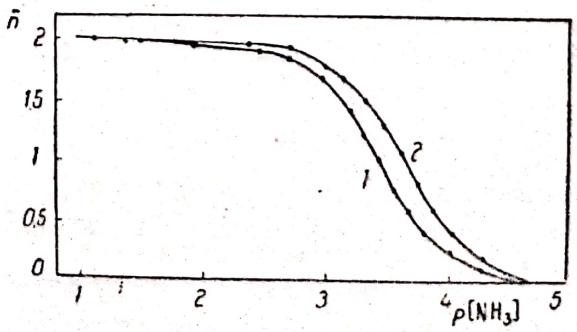


Fig. 3.15. Curba de formare $\bar{n}-p$ [NH_3] a amoniacaților de argint (I) la diferite concentrații de azotat de amoniu:
1 – 0,5 mol/l; *2* – 5 mol/l.

posibilitatea decelării lor în ansamblu cu ajutorul curbelor reprezentative ale funcţiilor de concentraţie.

Dacă una din metodele de mai sus a stabilit existenţa în soluţie a complecşilor mononucleari de tip BA_n, tratarea matematică a funcţiilor de concentraţie permite şi calculul valorii maxime a numărului de liganzi N (v. 2.1.1.).

În continuarea acestui capitol (subcapitolul 3.1.5.2.) vor fi prezentate metodele generale de determinare a constantelor de stabilitate pentru complecşii BA_n din date potenţiometrice.

3.1.5.2. **Determinarea constantelor de stabilitate.** Celulele electrochimice utilizate în studiul echilibrelor chimice în soluţie conţin de cele mai multe ori: o semicelulă cu compoziţie fixă şi o semicelulă cu compoziţie variabilă. În funcţie de una din componentele variabile se alege un electrod adecvat. Este uşor de înţeles că alegerea unui astfel de electrod, reversibil în raport cu o componentă variabilă, constituie calea cea mai simplă de acces în studiul echilibrelor care au loc în soluţie. Electrodul astfel ales poate fi reversibil fie în raport cu ionul central (electrod metalic de speţa *I*, sau electrod redox), fie în raport cu ligandul (electrod de speţa a *II*-a). Electrozii reversibili în raport cu ionii de hidrogen sînt de asemenea larg utilizaţi în studiul sistemelor H, A; B, A, H sau B, A (OH).

a) *Celule cu electrod metalic de speţa I.* Dacă celula utilizată conţine un electrod metalic reversibil în raport cu ionul central, ecuaţia (276) devine:

$$\mathscr{E}' = \mathscr{E} - \mathscr{E}^{0\prime} - \varepsilon_j = -\frac{RT}{z\mathscr{F}} \ln b \cdot \qquad (303)$$

Evaluarea tensiunii electromotoare specifice $\mathscr{E}'$ permite corelarea imediată a datelor experimentale cu una din funcţiile de concentraţie, de exemplu,

$$\alpha_0 = \frac{b}{\mathbf{B}} \cdot$$

Ţinînd seama de ecuaţia (303) şi definiţia funcţiei α_0 se poate scrie:

$$\mathscr{E}' + \frac{RT}{z\mathscr{F}} \ln \mathbf{B} = -\frac{RT}{z\mathscr{F}} \ln \alpha_0 \cdot \qquad (304)$$

Determinînd valoarea t.e.m. $\mathscr{E}'$ pentru soluţii cu concentraţii **B** şi **A** cunoscute, se obţine funcţia α_0 (**A**). Valorile corespunzătoare ale concentraţiilor la echilibru ale ligandului, necesare calculării constantelor de stabilitate se obţin apoi cu ajutorul unei metode de aproximări succesive. Folosind astfel soluţii în care $\mathbf{A} \gg \mathbf{B}$, se poate scrie în primă aproximaţie că $a \approx \mathbf{A}$ şi relaţia (27) din subcapitolul 2.1 devine:

$$\frac{\mathrm{d}\, \lg \mathscr{E}}{\mathrm{d}\, \lg \mathbf{A}} = -\bar{n} \cdot \qquad (305)$$

Cu ajutorul relaţiei (305) se determină, pe cale grafică, valori aproximative ale funcţiei $\bar{n}$, care substituite în expresia

$$\bar{n} = \frac{\mathbf{A} - a}{\mathbf{B}}$$

conduc la o primă serie de valori aproximative pentru a. Perechile de valori $\bar{n}, a$ astfel obținute sînt apoi rafinate prin aproximări succesive cu ajutorul relației (305) pînă la convergență deplină. În urma acestui calcul se dispune de concentrațiile la echilibru ale ligandului a, corespunzătoare fiecărei valori a funcției α_0 determinate experimental. Constantele de stabilitate β_n se determină apoi cu ajutorul ecuației:

$$\alpha_0^{-1}=\psi=1+\beta_1\cdot a+\beta_2\cdot a^2+\ldots+\beta_N\cdot a^N, \tag{306}$$

folosind una din metodele descrise în 2.1.2. În procedeul de calcul de mai sus se obțin, o dată cu valorile concentrațiilor a, și valorile corespunzătoare ale funcției Bjerrum, $\bar{n}$. Se poate deci folosi concomitent funcția $\bar{n}(a)$ pentru calculul constantelor β_n adoptînd una din metodele generale descrise în 2.1.2. Acest calcul paralel constituie o verificare a valorilor β_n obținute. De asemenea, calculul și rafinarea concentrațiilor a se pot face pe o cale diferită de cea descrisă anterior, în scopul obținerii directe a constantelor β_n. Astfel, substituind în (306) a cu $\mathbf{A}$ (pentru soluții în care $\mathbf{A}\gg\mathbf{B}$ și deci $\mathbf{A}\approx a$) se calculează valori preliminarii ale constantelor β_n, care introduse în (297) scrisă sub forma:

$$\bar{n}=\frac{\sum_1^N n\cdot\beta_n\cdot\mathbf{A}^n}{\sum_0^N\beta_n\cdot\mathbf{A}^n}, \tag{307}$$

permit calculul unor valori preliminare pentru $\bar{n}$. Valorile $\bar{n}$ astfel calculate sînt folosite apoi pentru a calcula concentrațiile ligandului la echilibru a, cu relația $\bar{n}=\frac{\mathbf{A}-a}{\mathbf{B}}$, $\mathbf{A}$ și $\mathbf{B}$ fiind cunoscute. Se repetă apoi aceleași calcule, pînă la convergență deplină a valorilor obținute pentru β_n, $\bar{n}$ și a. Evident, și în acest caz, un calcul al constantelor β_n din funcția $\bar{n}(a)$ constituie, ca și în metoda precedentă, o verificare a rezultatelor.

Calculul concentrației la echilibru a ligandului a poate fi efectuat și cu ajutorul funcției L e d e n, $\bar{\nu}$ [126, 127], exprimată prin:

$$\bar{\nu}=\frac{\mathbf{A}-a}{\mathbf{B}-b}=\frac{\sum_1^N n\beta_n\cdot a^n}{\sum_1^N\beta_n\cdot a^n}. \tag{308}$$

Concentrația la echilibru a ionului central b, fiind calculată cu relația (303), iar $\mathbf{A}$ și $\mathbf{B}$ fiind cunoscute, prima egalitate a relației (308) permite calculul concentrației a considerînd că pentru $0<\bar{n}<1{,}5$, $\bar{\nu}\approx 1$, iar pentru $1{,}5<\bar{n}\leqslant N$, $\bar{\nu}\approx\bar{n}$. Pentru soluțiile în care $\mathbf{A}\gg\mathbf{B}$, valorile lui a astfel obținute vor fi ușor afectate de erorile asupra lui $\bar{\nu}$ considerate ca mai sus. În acest caz este necesar ca valorile constantelor β_n calculate cu relația (306) și concentrațiile a să fie rafinate pînă la convergența rezultatelor. În acest sens, va-

lorile preliminare ale constantelor β_n calculate cu (306), folosind valorile concentraţiilor a calculate cu (308) vor fi utilizate pentru a calcula funcţia $\bar{\nu}$ cu ajutorul celei de-a doua egalităţi a relaţiei (308). Cu noile valori ale lui $\bar{\nu}$ se reia calculul concentraţiilor a şi apoi al constantelor β_n.

Determinarea funcţiei α_0 cu ajutorul relaţiei (275) în cazul cînd componenta variabilă este ionul central (electrod metalic) se face cu mai multă uşurinţă dacă într-o serie de măsurări **B** rămîne constant, iar **A** este variabilă. Considerînd tensiunea electromotoare $\mathcal{E}$ a celulei

$$B \mid B^{z+},\ A \left\| \begin{matrix} \mathrm{KCl} \\ (sat) \end{matrix} \right| \mathrm{Hg_2Cl_2};\ \mathrm{Hg} \tag{309}$$

în absenţa ligandului ($\mathcal{E}_{\mathbf{A}=0}$) şi în prezenţa acestuia ($\mathcal{E}_{\mathbf{A}}$) se poate scrie:

$$\mathcal{E}_{\mathbf{A}=0} = \mathcal{E}^{0\prime} + \varepsilon_j - \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \mathbf{B}, \tag{310}$$

$$\mathcal{E}_{\mathbf{A}} = \mathcal{E}^{0\prime} + \varepsilon_j - \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln b, \tag{311}$$

şi

$$(\Delta\mathcal{E})_{\mathbf{B}} = (\mathcal{E}_{\mathbf{A}} - \mathcal{E}_{\mathbf{A}=0})_{\mathbf{B}} = -\frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \alpha_0. \tag{312}$$

Relaţia (312) a fost scrisă considerînd ε_j practic constant. Această condiţie implică prezenţa în semicelula din stînga a unui electrolit suport de concentraţie suficient de mare pentru a menţine tăria ionică la valoare practic constantă. Cu ajutorul relaţiei (312) se calculează deci α_0 direct din datele experimentale.

În locul măsurării tensiunilor electromotoare $\mathcal{E}_{\mathbf{A}}$ şi $\mathcal{E}_{\mathbf{A}=0}$ este indicat să se măsoare direct tensiunea electromotoare a unei celule de concentraţie de tip (281) pentru care în condiţiile în care $\varepsilon_j = 0$ se poate scrie:

$$(\mathcal{E})_{\mathbf{B}} = -\frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \alpha_0. \tag{313}$$

Pentru a asigura eliminarea cît mai completă a variaţiei potenţialului de difuziune, îndeosebi în cazul liganzilor anionici cu sarcină mare, cît şi pentru anihilarea influenţei hidrolizei asupra concentraţiei ionului central în semicelula din partea stîngă a celulei (281), E. Burns şi D. Hume [49] recomandă utilizarea unei celule de tip:

$$M \left| \begin{matrix} M^{z+}(\mathbf{B}) \\ A\ (\mathbf{A}_S) \end{matrix} \right\| \left. \begin{matrix} M^{z+}(\mathbf{B}) \\ A\ (\mathbf{A}_X) \end{matrix} \right| M \tag{314}$$

Concentraţia ligandului în semicelula din partea stîngă, $\mathbf{A}_S$ este menţinută constantă, iar concentraţia ligandului în semicelula din partea dreaptă, $\mathbf{A}_X$ este variabilă. Se măsoară tensiunea electromotoare $(\mathcal{E})_{\mathbf{B}}$ pentru diferite concentraţii **A** la **B** = *const.* şi se evoluează pe cale grafică $\lim (\mathcal{E})_{\mathbf{B}}$ cînd $\mathbf{A} \to 0$

Scanned with OKEN Scanner

(sau, ceea ce este același lucru $\mathbf{A}_S \to 0$). Cunoscînd această valoare se pot calcula tensiunile electromotoare $(\mathcal{E})_B$ cu ajutorul relației:

$$(\mathcal{E})_B = (\mathcal{E}')_B - \lim_{\mathbf{A}_S \to 0} (\mathcal{E}')_B \qquad (315)$$

Se poate observa că mărimile experimentale $(\mathcal{E})_B$ și $(\Delta\mathcal{E})_B$ din relațiile (311), (312), (313) și (315) depind numai de concentrația ligandului la echilibru, deoarece

$$\alpha_0 = \frac{1}{\sum_0^N \beta_n \cdot a^n}.$$

Această observație conduce la posibilitatea de a determina concentrația ligandului la echilibru a, din valorile experimentale $(\mathcal{E})_B$ și $(\Delta\mathcal{E})_B$, în vederea calculării constantelor β_n cu ajutorul relației (306). În acest scop se determină variația mărimilor $(\mathcal{E})_B$ sau $(\Delta\mathcal{E})_B$ în funcție de **A** pentru o serie de valori ale concentrației **B** și se reprezintă grafic $\Delta\mathcal{E}(\mathbf{A})_B$ sau $\mathcal{E}(\mathbf{A})_B$, (fig. 3.16). O dreaptă paralelă cu axa absciselor, trasată pe acest grafic, indică corelația dintre concentrațiile **B** și **A** la o anumită valoarea a mărimii experimentale $\Delta\mathcal{E}$ sau $\mathcal{E}$. Extrapolarea funcțiilor $\mathbf{A}(\mathbf{B})_{\Delta\mathcal{E}}$ sau $\mathbf{A}(\mathbf{B})_{\mathcal{E}}$ la $\mathbf{B}=0$ (fig. 3.17), permite apoi determinarea concentrațiilor la echilibru a ligandului a, deoarece cînd $\mathbf{B} \to 0$, $a \to \mathbf{A}$. Este ușor de înțeles că pentru orice punct al unei drepte $\mathbf{A}(\mathbf{B})_{\Delta\mathcal{E}}$ sau $\mathbf{A}(\mathbf{B})_{\mathcal{E}}$ concentrația a este constantă și egală cu valoarea $(\mathbf{A})_{\mathbf{B}=0}$ corespunzătoare. Pe graficul din figura 3.17 se citesc deci valorile concentrației la echilibru a ligandului pentru fiecare valoare $\Delta\mathcal{E}$ sau $\mathcal{E}$. Cum fiecărei valori $\Delta\mathcal{E}$ sau $\mathcal{E}$ îi corespunde o valoare a funcției α_0 [v. relațiile (312) și (313)] se obțin în final perechile de valori α_0, a necesare calculului constantelor β_n cu ajutorul relației (306).

Dacă măsurările potențiometrice se efectuează urmînd tehnica unei titrări, adăugînd deci diferite volume ale soluției ligandului, concentrația totală a

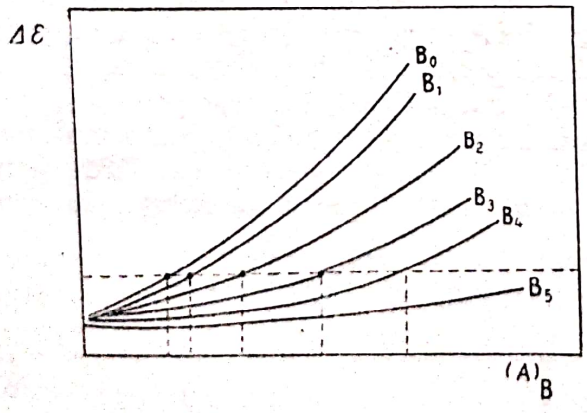


Fig. 3.16. Aspectul general al curbelor $\mathcal{E}(\mathbf{A})_B$ sau $\Delta\mathcal{E}(\mathbf{A})_B$ determinate cu ajutorul celulei (309) și respectiv (314).

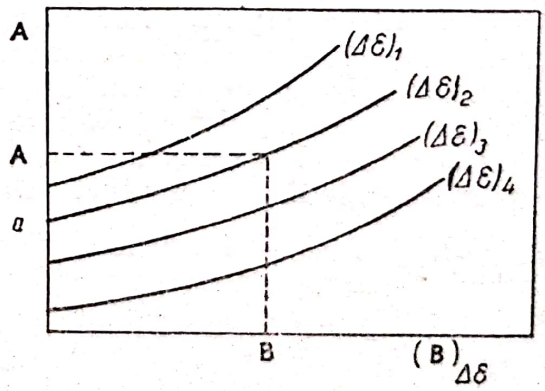


Fig. 3.17. Aspectul general al curbelor $\mathbf{A}(\mathbf{B})_{\mathcal{E}}$ sau $\mathbf{A}(\mathbf{B})_{\Delta\mathcal{E}}$ deduse din graficul din figura 3.16.

ionului central **B** va fi modificată în permanență. În acest caz datele **A**, $(\mathbf{B})_x$ corectate pentru variația lui **B** pot fi obținute utilizînd un grafic cu abscisă contractată [128].

Metoda expusă mai sus permite și calculul concomitent al funcției Bjerrum $\bar{n}$. Astfel, ținînd seama că:

$$\bar{n} = \frac{\mathbf{A} - a}{\mathbf{B}} \quad \text{sau} \quad \mathbf{A} = {}^{n}\mathbf{B} + a, \tag{316}$$

se poate observa că panta dreptelor $\mathbf{A}\,(\mathbf{B})_{\Delta\mathcal{G}}$ sau $\mathbf{A}\,(\mathbf{B})_{\mathcal{G}}$ este egală cu însăși valoarea funcției $\bar{n}$, [129, 130]. Graficul din figura 3.17 furnizează deci perechile de valori $\bar{n}$, a, care permit calculul constantelor β_n cu ajutorul uneia din metodele generale de rezolvare a ecuației (307), așa cum se indică în capitolul *2*.

Dacă complecșii studiați sînt foarte stabili, a diferă considerabil de **A** și valorile intersecțiilor dreptelor $\mathbf{A}\,(\mathbf{B})_{\Delta\mathcal{G}}$ sau $\mathbf{A}\,(\mathbf{B})_{\mathcal{G}}$ sînt prea mici pentru a permite determinarea cu precizie suficientă a concentrațiilor la echilibru a. În acest caz se recomandă următorul procedeu, [131]:

Ținînd seama de ecuația:

$$\frac{\mathrm{d}\lg \alpha_c}{\mathrm{d}\lg a} = c - \bar{n}, \tag{317}$$

stabilită în capitolul 2 al acestei cărți, se poate scrie:

$$\lg \frac{a_2}{a_1} = \int_{\psi(a_1)}^{\psi(a_2)} \frac{1}{\bar{n}}\,\lg \psi, \tag{318}$$

în care $\psi = \alpha_0^{-1}$. Determinînd perechile de valori α_0, $\bar{n}$ cu ajutorul dreptelor $\mathbf{A}\,(\mathbf{B})_{\Delta\mathcal{G}}$ sau $\mathbf{A}\,(\mathbf{B})_{\mathcal{G}}$ din figura 16, integrarea grafică pe curba $\bar{n}^{-1}$ $(\lg \psi)$ între limita ψ corespunzătoare concentrației a_2 cunoscută, pînă la ψ corespunzător unei concentrații a_1 necunoscută, se poate calcula această concentrație din urmă a ligandului la echilibru. Problema delicată în acest procedeu este evaluarea concentrației a_2. Această concentrație de referință poate fi determinată cu suficientă precizie după indicațiile lui F r o n a e u s [132] prin extrapolarea la $\mathbf{B} = 0$ a dreptei $\mathbf{A}\,(\mathbf{B})_{\Delta\mathcal{G}}$ sau $\mathbf{A}\,(\mathbf{B})_{\mathcal{G}}$ pentru o soluție în care $\mathbf{A} > N\mathbf{B}$ și deci $\bar{n} = N$. Pentru sistemele care conțin complecși extrem de stabili (de exemplu, cianuri complexe) I. L e d e n [133] observă că valoarea funcției $\bar{n}$ poate fi determinată și cu ajutorul relației:

$$\bar{n} \approx \frac{\mathbf{A}}{\mathbf{B}}, \tag{319}$$

valabilă în domeniul de concentrații $0 < \mathbf{A} < N\mathbf{B}$. De asemenea, L e d e n indică următorul procedeu de calcul al concentrației a_2 pentru sistemul

Cd (II) — CN^-. Se prepară soluții în care un exces de ligand face ca întreaga cantitate de B să fie practic transformată în complexul superior BA_N și deci:

$$\bar{n}=N.$$
$$[BA_N]=\mathbf{B}$$

și

$$a=\mathbf{A}-N\mathbf{B}. \tag{320}$$

Deoarece b este măsurat pe cale potențiometrică, se poate calcula constanta totală a sistemului

$$\beta_N=\frac{\mathbf{B}}{b\,(\mathbf{A}-N\mathbf{B})^N}, \tag{321}$$

folosind datele unei serii de soluții ce îndeplinesc condițiile (320). Cu media valorilor calculate pentru β_N și valorile b măsurate experimental se calculează apoi concentrația la echilibru (a_2) pentru o soluție în care complexul BA_N este practic complet format în prezența unui exces neglijabil de **A**. Pentru o astfel de soluție $\bar{n}=\frac{\mathbf{A}}{\mathbf{B}}=N$. Concentrațiile la echilibru (a_1) pentru toate celelalte soluții se determină apoi cu ajutorul relației (318), folosind datele experimentale $\bar{n}$ și α_0. O rafinare a rezultatelor obținute se poate face cu ajutorul valorii constantei β_N calculată final prin (306). Această valoare permite un nou calcul al concentrației a_2 după care se reiau operațiile mai sus indicate pînă la convergența rezultatelor.

b) *Celule cu electrod redox*. Se va considera un sistem în care intervin doi ioni cu sarcini diferite, provenind de la același metal, $M^{\nu+}$ și $M^{(\nu-z)+}$ și un ligand A susceptibil de a forma complecși cu unul sau cu ambii ioni ai metalului M. Un astfel de sistem competitiv poate fi simbolizat prin B, $\mathcal{B}$, A în care $\mathcal{B}$, ionul cu sarcină inferioară, este socotit convențional ca ion central auxiliar a cărei concentrație totală este notată prin $\mathcal{B}$, iar concentrația lui la echilibru prin b.

Dacă se măsoară tensiunea electromotoare $\mathcal{E}$ a unei celule electrochimice de forma

$$Pt\,\Big|\,M^{\nu+},\ M^{(\nu-z)+}\,\Big\|\,\underset{(sat)}{KCl}\,\Big|\,Hg_2\ Cl_2;\ Hg \tag{322}$$

se poate scrie:

$$\mathcal{E}=\varepsilon^0_{M^{\nu+},\,M^{(\nu-z)+}}+\varepsilon_j-\varepsilon^0_{ref}+\frac{RT}{z\mathcal{F}}\ln\frac{\mathbf{B}}{\mathcal{B}}. \tag{323}$$

Asemănător cazului celulelor cu electrod metalic de speța I [v. relația (276)], se poate defini tensiunea electromotoare specifică:

$$\mathcal{E}'=\mathcal{E}-\mathcal{E}^{0'}-\varepsilon_j=-\frac{RT}{z\mathcal{F}}\ln\frac{b}{\mathcal{b}}. \tag{324}$$

În prezența unui ligand A, înlocuind concentrațiile la echilibru b și b în funcție de concentrațiile totale $\mathbf{B}$ și $\mathcal{B}$ și de constantele de stabilitate ale complecșilor ce se formează, expresia (324) devine:

$$\mathscr{E}' - \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{\mathbf{B}}{\mathcal{B}} = \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{\sum_0^{\mathcal{N}} \beta'_n \cdot a^n}{\sum_0^{N} \beta_n \cdot a^n} = \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{\alpha_0}{\alpha'_0}. \qquad (325)$$

Dacă într-o serie de măsurări raportul $\frac{\mathbf{B}}{\mathcal{B}}$ și ε_j rămîn constante, iar concentrația ligandului A este variabilă, se poate stabili relația:

$$(\Delta\mathscr{E})_{\mathbf{B}/\mathcal{B}} = (\mathscr{E}_{\mathbf{A}} - \mathscr{E}_{\mathbf{A}=0})_{\mathbf{B}/\mathcal{B}} = \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{\alpha_0}{\alpha'_0}, \qquad (326)$$

care permite determinarea raportului $\frac{\alpha_0}{\alpha'_0}$ folosind tensiunile electromotoare ale celulei (322) în absența și prezența ligandului. De asemenea raportul $\frac{\alpha_0}{\alpha_0}$ poate fi determinat măsurînd direct tensiunea electromotoare a celulei:

$$\mathrm{Pt}\,|\,M^{\nu+}(\mathbf{B}),\ M^{(\nu-z)+}(\mathcal{B}),\ A\ (\mathbf{A})\,\|\,M^{\nu+}(\mathbf{B}),\ M^{(\nu-z)+}(\mathcal{B})\,|\,\mathrm{Pt}, \qquad (327)$$

pentru care, în aceleași condiții experimentale ca în cazul celulei (322) se poate scrie:

$$(\mathscr{E})_{\mathbf{B}/\mathcal{B}} = -\frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{\alpha_0}{\alpha'_0}. \qquad (328)$$

Cînd constantele de stabilitate ale complecșilor $\mathcal{B}A_n$ sînt cunoscute, α'_0 poate fi calculat pentru orice valoare a concentrației la echilibru a ligandului a, iar relațiile (326) sau (328) permit calculul funcțiilor $\alpha_0\,(a)$. Constantele de stabilitate β_n ale complecșilor BA_n se calculează apoi prin una din metodele descrise pentru cazul celulelor cu electrod metalic de speța I. În cazul ideal, cînd ionul central auxiliar $\mathcal{B}$ nu formează complecși cu ligandul A, $\alpha'_0 = 1$ și deci relațiile (236) și (328) devin identice cu (312), respectiv (313).

O atenție deosebită trebuie acordată, la folosirea celulelor (322) și (327), echilibrelor de hidroliză ale ionilor $M^{\nu+}$ și $M^{(\nu-z)+}$ care pot schimba valoarea raportului $\frac{\mathbf{B}}{\mathcal{B}}$ la adăugarea ligandului sau chiar la o simplă variație de volum. Influența echilibrelor de hidroliză, de cele mai multe ori, nu poate fi neglijată în cazul celulelor cu electrozi redox. Această influență este eliminată prin prezența unui electrolit tampon care menține constantă valoarea pH-ului soluției. Prezența unui electrolit tampon micșorează însă mult sfera de aplicabilitate a electrozilor redox în studiul echilibrelor de complexare, deoarece majoritatea acestora pot juca ei înșiși rolul de ligand auxiliar pentru unul sau ambii ioni metalici. Pentru sistemele cărora din

motivele arătate mai sus nu li se poate ad uga un electrolit tampon, J. T o m k i n s o n și R. W i l l i a m s [134] au indicat următoarea metodă de lucru. Se măsoară tensiunile electromotoare ale celulelor:

$$\textit{Electrod de sticlă} \mid M^{\nu+}, M^{(\nu-z)+}, A, H^+ \parallel \textit{Electrod de referință} \quad (329)$$

$$Pt \mid M^{\nu+}, M^{(\nu-z)+}, A, H^+ \parallel \textit{Electrod de referință} \quad (330)$$

$$Pt \mid M^{\nu+}, M^{(\nu-z)+} \mid \textit{Electrod de referință} \quad (331)$$

Considerînd celulele (330) și (331) și scriind că

$$\frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{\alpha_0}{\alpha_0'} = \mathcal{R} \quad (332)$$

se poate deduce, ținînd seama de relația (27) din capitolul 2, următoarea corelație dintre funcțiile $\bar{n}$ și $\bar{n}$:

$$\frac{dR}{d \lg a} = \frac{RT}{z\mathcal{F}} (\bar{n} - \bar{n}). \quad (333)$$

Pe de altă parte, pentru soluțiile în care $\mathbf{A} \gg n\mathbf{B} - \bar{n}\mathcal{B}$, se poate scrie:

$$\left(\frac{\partial \lg a}{\partial \lg h}\right)_{\mathbf{A}} = -\bar{n}_{\mathrm{H}}. \quad (334)$$

Din relațiile (333) și (334) se deduce apoi:

$$\left(\frac{\partial_R}{\lg h}\right)_{\mathbf{A}} = -\frac{RT}{z\mathcal{F}} (\bar{n} - \bar{n}) \cdot \bar{n}_{\mathrm{H}} \quad (335)$$

Măsurînd concentrația ionilor de hidrogen h, cu ajutorul celulei (329) funcția $\bar{n}_{\mathrm{H}}$ poate fi calculată dacă se cunosc constantele de aciditate ale speciilor H_jA. Ecuația (335) permite deci, în acest caz, să se determine diferența $(\bar{n} - \bar{n})$. Pentru soluțiile în care se respectă condiția $\mathbf{A} \gg \bar{n}\mathbf{B} + \bar{n}\mathcal{B}$, concentrația la echilibru a ligandului a se determină cu suficientă precizie folosind relația:

$$a = \frac{\mathbf{A} - \bar{n}\mathbf{B}}{\sum_0^j \beta_j \cdot h^j}, \quad (336)$$

sau chiar $\mathbf{A} \approx a$. Cunoscînd constantele β_n' ale sistemului $\mathcal{B}A_n'$, concentrațiile la echilibru ale ligandului a și diferența $(\bar{n} - \bar{n})$ se pot calcula acum perechile de valori $\bar{n}$, a și apoi constantele β_n prin oricare din metodele indicate pentru rezolvarea funcției $\bar{n}(a)$ în capitolul 2. O rafinare a rezultatelor prin aproximări succesive este desigur posibilă și în acest caz.

Studiul complecșilor prin metoda Tomkinson-Williams impune un domeniu de concentrație a ligandului A care depinde de valorile lui N și $\mathcal{N}$ și de stabilitatea celor două serii de complecși în echilibru. Limitele acestui do-

Scanned with OKEN Scanner

meniu în care o variaţie mică a concentraţiei a trebuie să producă o variaţie măsurabilă a valorii lui R [deci a t.e.m. a celulei (330)] sînt deduse printr-o analiză simplă a ecuaţiei (333). Se poate uşor observa că concentraţia a nu trebuie să scadă sub o valoare pentru care $\bar{n}=\underline{n}=0$, valoare pentru care R nu mai variază în raport cu concentraţia ligandului. Evident, această limită este funcţie de stabilitatea primilor complecşi din sistemele BA_n şi $\mathcal{B}A_n$, şi anume de valorile absolute şi raportul constantelor β_1 şi β_1'.

Limita superioară a domeniului de concentraţie a ligandului nu poate depăşi valori ale lui a pentru care, în cazul cînd $N=\mathcal{N}$, complecşii superiori ai ambelor sisteme sînt complet formaţi şi deci $\underline{n}-\bar{n}=\mathcal{N}-N=0$. Sînt favorabile sistemele la care $N\neq\mathcal{N}$, caz în care funcţia R (lg a) este o linie dreaptă cu panta $\mathcal{N}-N$ pentru valori superioare ale concentraţiei a.

O imagine sugestivă a domeniului de concentraţie a ligandului în care valoarea lui R variază în mod apreciabil cu concentraţia a este reprodusă în figurile 3.18 şi 3.19 după J. Rosotti şi H. Rossotti [135]. În figura 3.18, de exemplu, sînt reprezentate variaţiile funcţiilor $\bar{n}$, şi mărimea $2{,}3026\,\frac{RT}{z\mathcal{F}}\,R^{-1}$ în raport cu lg $a+\lg\beta_1$, pentru un sistem $B, \mathcal{B}, A$ în care $\mathcal{N}=N=1$ şi $\beta_1'=10^{-3}\cdot\beta_1$. În figura 3.19, păstrînd aceleaşi coordonate, se consideră un sistem $B, \mathcal{B}, A$ în care $\mathcal{N}=2$, $N=1$, $\beta_1'=10^{-3}\,\beta_1$ şi $\beta_2'=10^{-5}\,\beta_1$. Spre deosebire de primul exemplu (fig.3.18), în care funcţiile $\underline{n}$ (lg a) şi $\bar{n}$(lg a) avînd o variaţie identică (fiind numai deplasate în lungul abscisei) conduc la o variaţie continuu negativă a lui R, în cel de-al doilea caz (fig.319) a fost ales un sistem care exemplifică posibilitatea schimbării semnului derivatei $\frac{dR}{d\lg a}$. Această schimbare care conduce la trecerea lui R printr-un maxim, se produce la o concentraţie a ligandului la care $\underline{n}=\bar{n}=1$. După această concentraţie, variaţia funcţiei R (lg a) este o dreaptă cu panta $\mathcal{N}-N$. Com-

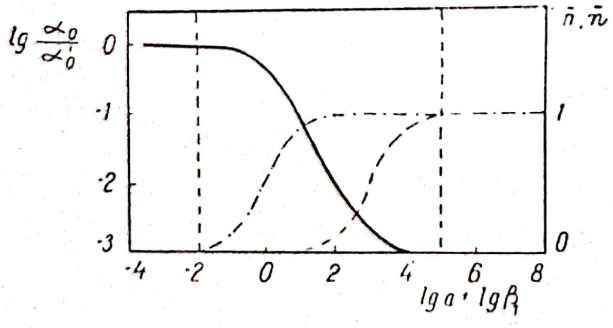


Fig. 3.18. Lg $\frac{\alpha_0}{\alpha_0'}$ (curba plină), $\bar{n}$ (curba întreruptă) şi $\underline{n}$ (curba în linii şi puncte) în funcţie de lg a pentru un sistem $B, \mathcal{B}, A$ în care $N=\mathcal{N}=1$ şi $\beta_1'=10^{-3}\beta_1$.

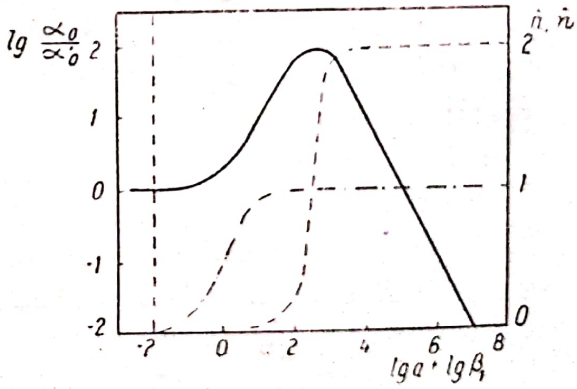


Fig. 3.19. Lg $\frac{\alpha_0}{\alpha_0'}$ (curba plină), $\bar{n}$ (curba întreruptă) şi $\underline{n}$ (curba în linii şi puncte) în funcţie de lg a pentru un sistem $B, \mathcal{B}, A$ în care $\mathcal{N}=2$ $N=1$, $\beta_1'=10^{-3}$ β_1 şi $\beta_2'=10^{-5}\beta_1$.

parînd cele două grafice, se poate observa, așa cum s-a arătat mai sus, o mărire a domeniului utilizabil de concentrații ale ligandului pentru sistemele la care $N \neq \mathcal{N}$.

Relații de ordin experimental, cît și unele variante de calcul ale constantelor de stabilitate utilizînd celule cu electrozi redox sînt date în lucrările lui I. G. Sillén și colaboratorii [136] [137], G. Schwarzenbach [138, 139, 140], J. Bjerrum [141], A. Ågren [142] și J. C. Tomkinson [134].

c) *Celule cu electrod reversibil în raport cu ionii de hidrogen.* Se consideră celula electrochimică:

$$\begin{matrix}\textit{Electrod reversibil în raport}\\ \textit{cu ionii de H}\end{matrix} \left| \mathrm{H^+} \right\| \begin{matrix}\mathrm{KCl}\\ (sat)\end{matrix} \left| \mathrm{Hg_2Cl_2;\ Hg} \right. \qquad (337)$$

pentru care relația generală (275) se poate scrie sub forma

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{0'} + \varepsilon_j - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln h, \qquad (338)$$

în care $\mathcal{E}^{0'}$ este o constantă caracteristică a celulei depinzînd de potențialele standard ale celor doi electrozi, iar ε_j este potențialul de difuziune. Suma $\mathcal{E}^{0'} + \varepsilon_j$ poate fi determinată măsurînd tensiunea electromotoare a celulei (337) pentru o soluție de concentrație a ionilor de hidrogen h cunoscută. Dacă electrodul reversibil în raport cu ionii de hidrogen utilizat este un electrod de sticlă, răspunsul acestuia la concentrația h trebuie verificat cu ajutorul unei celule de forma:

$$\textit{Electrod de sticlă} \mid \mathrm{H^+} \mid \mathrm{H_2(1\ atm);\ Pt} \qquad (339)$$

Tensiunea electromotoare a celulei (339) trebuie să rămînă constantă în toată gama de concentrații în care urmează să se efectueze măsurări cu celula (337).

Electrodul de chinhidronă poate fi utilizat în celula (337) numai dacă domeniul de concentrații h nu depășește valori mai mici de 10^{-8} mol/l. În soluții cu pH mai mare de 8 răspunsul electrodului de chinhidronă este afectat de disocierea hidrochinonei (v. 3.1.2.3., *c*). Din această cauză, în mediu bazic nu pot fi folosiți decît electrodul de hidrogen sau electrodul de sticlă. În astfel de medii este adesea avantajos să se considere cei doi electrozi ca indicatori ai ionilor oxidril. În acest sens, relația (338) poate fi scrisă sub forma:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{0'} + \varepsilon_j - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln K_w + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln [\mathrm{OH^-}]. \qquad (340)$$

Folosirea relației (340) presupune determinarea prealabilă a sumei $\mathcal{E}^{0'} + \varepsilon_j$ și a produsului ionic al apei K_w. Determinarea acestor constante presupune următoarele etape:

— se măsoară tensiunea electromotoare a celulei (337) pentru diferite soluții de acid tare, de concentrații cunoseute, și se reprezintă grafic $\mathcal{E} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln h$ în funcție de h, obținînd prin extrapolare la $h = 0$, valoarea sumei $\mathcal{E}^{0'} + \varepsilon_j$;

— se măsoară tensiunea electromotoare a celulei (337) pentru diferite soluții de bază tare, de concentrații cunoscute, și se reprezintă grafic $\mathcal{E} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln [OH^-]$ în funcție de $[OH^-]$, obținînd prin extrapolare la $[OH^-]=0$ diferența $(\mathcal{E}^{0'}+\varepsilon_j)-\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln K_w$.

Suma $(\mathcal{E}^{0'}+\varepsilon_j)$ fiind cunoscută din prima extrapolare, cea de-a doua extrapolare permite calculul constantei K_w în condițiile celulei (337). Se poate considera astfel că celula (337) a fost etalonată. Se atrage atenția că în cazul utilizării unui electrod de sticlă, această etalonare trebuie efectuată înaintea fiecărei serii de măsurări, deoarece variația potențialului de asimetrie (v. 3.1.2.3., *b*) poate modifica în timp valoarea lui $\mathcal{E}^{0'}$. Variația potențialului de asimetrie la un electrod de sticlă cu rezistență electrică mică poate fi de ordinul a cîtorva zecimi de milivolt în decurs de 10 minute. O tehnică de lucru specială este recomandată pentru utilizarea acestor electrozi de A. C o v i n g t o n și J. P r u e [143].

Celule de tip (337) sînt utilizate în studiul potențiometric al sistemelor H, *A*; *B*, *A*, H sau *B*, OH.

Astfel, măsurînd tensiunea electromotoare a celulei:

$$\textit{Electrod reversibil în raport cu ionii de hidrogen} \;\Big|\; H^+(\mathbf{H}),\, A(\mathbf{A}) \;\Big\|\; \underset{(sat)}{KCl},\; Hg_2Cl_2;\; Hg \qquad (341)$$

după ce aceasta a fost în prealabil etalonată prin procedeul mai sus descris, se poate evalua tensiunea electromotoare specifică,

$$\mathcal{E}' = \mathcal{E} - \mathcal{E}^{0'} - \varepsilon_j = -\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln h. \qquad (342)$$

Concentrația h devine deci accesibilă experimental. Studiul sistemului A,H constă practic în determinarea constantelor de formare β_j ale acizilor H_jA. Măsurînd concentrația la echilibru a ionilor de hidrogen h, în diferite soluții care conțin o concentrație totală a anionului **A** și o concentrație totală a ionilor de hidrogen **H** cunoscute, devine accesibilă calculului funcția Bjerrum $\bar{n}_H(h)$. Astfel pentru un sistem H, A se poate scrie:

$$\bar{n}_H = \frac{\mathbf{H} - h + [OH^-]}{\mathbf{A}}. \qquad (343)$$

Din punct de vedere experimental se recurge practic la titrarea cu KOH a unei soluții care conține o concentrație cunoscută de acid H_jA în prezența unei cantități cunoscute de acid tare. Prezența inițială a unui acid tare împiedică disocierea acidului H_jA și deci asigură obținerea unei curbe de titrare care să acopere toate treptele de disociere ale acidului studiat. În aceste condiții, concentrația **H** se calculează cu ajutorul relației:

$$\mathbf{H} = C + jA - M(I), \qquad (344)$$

în care:

C este concentraţia acidului tare complet disociat;
A — concentraţia totală a anionului A dizolvat în soluţie sub formă de H_jA;
$M(I)$ — concentraţia metalului monovalent al hidroxidului titrant (K, Na), care prin formarea unei sări neute micşorează în mod corespunzător concentraţia totală **H**, prin formarea unei cantităţi echivalente de molecule de apă.

Calculul constantelor β_j se face apoi din perechile de valori $\bar{n}_H$, h, folosind una din metodele indicate în cap.2.1. pentru funcţia Bjerrum.

Dacă sistemul studiat comportă formarea de hidroxocomplecşi, în celula (341) în locul anionului A se introduce cationul B. Măsurînd concentraţia h, funcţia $\bar{n}$ corespunzătoare formării hidroxocomplecşilor $B(OH)_n$ se poate calcula cu relaţia:

$$\bar{n} = \frac{h - \mathbf{H} - [OH^-]}{\mathbf{B}}. \qquad (345)$$

Funcţiile $\bar{n}(h)$ sau $\bar{n}(OH^-])$ permit în acest caz calculul constantelor de hidroliză χ_n, folosind una din metodele indicate pentru funcţia $\bar{n}$ în cap. 2.1.

În sistemele B, OH este constatată adesea formarea complecşilor polinucleari de tip $B_q(OH)_p$, care este pusă în evidenţă prin dependenţa funcţiilor $\bar{n}(h)$ sau $\bar{n}([OH^-)]$ de concentraţia cationului B. În astfel de cazuri celula,

$$\begin{array}{l|l|l|l} \textit{Electrod reversibil} & B\,(\mathbf{B}) & \| & \\ \textit{în raport cu ionii} & H^+\,(\mathbf{H}) & \| & KCl,\ Hg_2Cl_2;\ Hg \\ \textit{de hidrogen} & OH^-\ K_w/\mathbf{H} & \| & (sat) \end{array} \qquad (346)$$

permite evaluarea funcţiilor $\bar{n}(h, \mathbf{B})$ cu ajutorul cărora se calculează apoi constantele $\chi_{q,p}$ (v. cap. 2).

Studiul sistemelor B, A, H este de asemenea posibil dacă se consideră un astfel de sistem ca format din două serii de echilibre de complexare (formarea complecşilor BA_n şi H_jA) competitive prin intermediul ionilor de hidrogen. Se foloseşte în acest scop celula:

$$\begin{array}{l|l|l|l} \textit{Electrod reversibil} & B\ \ (\mathbf{B}) & \| & \\ \textit{în raport cu ionii} & A\ \ (\mathbf{A}) & \| & KCl,\ Hg_2Cl_2,\ Hg \\ \textit{de hidrogen} & H^+\,(\mathbf{H}) & \| & (sat) \end{array} \qquad (347)$$

Dacă formarea altor tipuri de complecşi ca: $B(OH)_n$, $BA_n\,H_j$, $BA_n(OH)_j$ este exclusă, funcţia Bjerrum referitoare la sistemul H_jA poate fi scrisă sub forma:

$$\bar{n}_H = \frac{H_{legat}}{A\ nelegat\ de\ B} = \frac{\mathbf{H} - h + [OH^-]}{\mathbf{A} - \bar{n}\mathbf{B}} = \frac{\mathbf{H} - h + K_w \cdot h^{-1}}{\mathbf{A} - \bar{n}\mathbf{B}}, \qquad (348)$$

în care **H** este calculat cu ajutorul relaţiei (344). Concentraţia h fiind măsurată şi deci cunoscută, valoarea lui $\bar{n}_H$ poate fi calculată dacă constantele β_j

și constanta K_w sînt măsurate în prealabil în condițiile de lucru ale celulei (347). Acest calcul este posibil cu ajutorul relației:

$$\bar{n}_{\mathrm{H}} = \frac{\sum_{1}^{J} j \cdot \beta_j \cdot h^j}{\sum_{1}^{J} \beta_j \cdot h^j}. \tag{349}$$

Cunoscînd valorile funcției $\bar{n}_{\mathrm{H}}$ și concentrațiile h, funcția Bjerrum $\bar{n}(a)$ pentru sistemul de complecși BA_n devine acum accesibilă prin relațiile:

$$\bar{n} = \frac{\mathbf{A} - \dfrac{\mathbf{H} - h + K_w \cdot h^{-1}}{\bar{n}_{\mathrm{H}}}}{\mathbf{B}}, \tag{350}$$

și

$$a = \frac{\mathbf{A} - n\,\mathbf{B}}{\sum_{1}^{J} \beta_j \cdot h^j}. \tag{351}$$

Pentru un domeniu de concentrații în care $h > 10^{-5,5}$, se observă că,

$$[\mathrm{OH}^-] = K_w \cdot h^{-1} \ll \mathbf{H} - h \tag{352}$$

și deci relația (350) devine

$$\bar{n} = \frac{\mathbf{A} - \dfrac{\mathbf{H} - h}{\bar{n}_{\mathrm{H}}}}{\mathbf{B}}. \tag{353}$$

După calcularea valorilor funcției $\bar{n}$ pentru fiecare concentrație $\mathbf{A}$, cu ajutorul uneia din relațiile (350) sau (353), de la caz la caz, în funcție de domeniul de $p\mathrm{H}$, se calculează valorile corespunzătoare ale concentrației la echilibru a ligandului a, cu relația (351).

Ținînd seama de faptul că termenii $(\mathbf{H} - h + K_w \cdot h^{-1})\,\bar{n}_{\mathrm{H}}^{-1}$ sau $(\mathbf{H} - h) \cdot \bar{n}_{\mathrm{H}}^{-1}$ din relația (350), respectiv (353), reprezintă concentrația ligandului A în complecșii $\mathrm{H}_j A$, o relație utilă verificării sau rafinării rezultatelor poate fi de aici dedusă. Se poate astfel scrie:

$$(\mathbf{H} - h + K_w \cdot h^{-1})\,\bar{n}_{\mathrm{H}}^{-1} = \left\{(\mathbf{H} - h)\,\bar{n}_{\mathrm{H}}^{-1}\right\}_{h > 10^{-5,5}} = \frac{\sum_{1}^{J} j \cdot \beta_j \cdot h^j}{\bar{n}_{\mathrm{H}}}. \tag{354}$$

Ținînd apoi seama de (354) se obține din (350) sau (353) următoarea expresie pentru $\bar{n}$:

$$\bar{n} = \frac{\mathbf{A} - a \sum_{0}^{J} \beta_j \cdot h^j}{\mathbf{B}}. \tag{355}$$

Dacă valorile concentrațiilor a au fost bine evaluate cu relația (351), aceste valori introduse în (355) trebuie să conducă la aceleași valori pentru $\bar{n}$ ca cele obținute cu relația (350). În caz contrar, se impune o rafinare a rezultatelor prin repetarea calculelor, în succesiunea indicată mai sus, pînă la convergența rezultatelor. Perechile de valori $\bar{n}$, a obținute final permit apoi calcularea constantelor β_n pentru complecșii BA_n.

Procedeul de calcul al funcției $\bar{n}(a)$ pentru complecșii BA_n din sistemul $B,A,$H descris mai sus, care urmărește practic deplasările echilibrelor sistemului competitiv $A,$H, comportă din punct de vedere experimental trei metode de realizare prin tehnica titrării:

a) *metoda Bjerrum* [144] în care se adaugă soluția ligandului A unei soluții acide a ionului B;

b) *metoda Fronaeus* [132], care comportă titrarea unei soluții acide a ionului B, cu o soluție tampon care conține acidul H_jA și sarea sa de sodiu;

c) *metoda Calvin-Wilson* [145] în care se titrează o soluție acidă ce conține ionul B și ligandul A cu o soluție de hidroxid alcalin.

Metoda Calvin-Wilson este recomandată de F. Rossotti și H. Rossotti [135] și preferată în majoritatea lucrărilor. Dacă ligandul A formează complecși cu ionii metalelor sub grupei I-A, în locul hidroxidului alcalin se folosește ca titrant o soluție de hidroxid de tetrametilamoniu.

Metoda Calvin-Wilson a fost generalizată de H. Irving și H. Rossotti [146] sub forma titrării succesive cu KOH a trei soluții care conțin:

(1) acid tare H;
(2) acid tare H+ligandul A;
(3) acid tare H+ligandul A+ionul central B.

Se măsoară deci succesiv tensiunile electromotoare ale celulelor (337), (341) și (347) pentru diferite volume de soluție de KOH adăugată. Dacă toate aceste măsurări se efectuează în prezența unui electrolit suport inert de concentrație predominantă, care asigură menținerea coeficienților de activitate și a potențialului de difuziune ε_j la valoare constantă, se poate deduce că la o valoare dată a tensiunii electromotoare $\mathscr{E}$ (deci și $\mathscr{E}'$) concentrația h are aceeași valoare în oricare din cele trei celule. Trasînd cele trei curbe de titrare, luînd pe ordonată valoarea $\mathscr{E}'$ sau $2{,}3026\frac{RT}{\mathcal{F}}\mathscr{E}'^{-1}$, iar pe abscisă numărul de mililitri de soluție de KOH adăugată, se pot obține grupe de cîte trei valori ale volumului (V) de KOH corespunzătoare fiecărei valori a ordonatei.

Valorile concentrațiilor **H**,**A** și **B** corespunzătoare soluțiilor S_1, S_2 și S_3 (fig. 3.20) permit apoi calculul funcțiilor n_H și n. Pentru aceasta, ținînd seama de (348) se poate scrie:

$$n_H = \left[\frac{\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1}{\mathbf{A}_2}\right]_{\mathscr{E}'=\text{constant}} \tag{356}$$

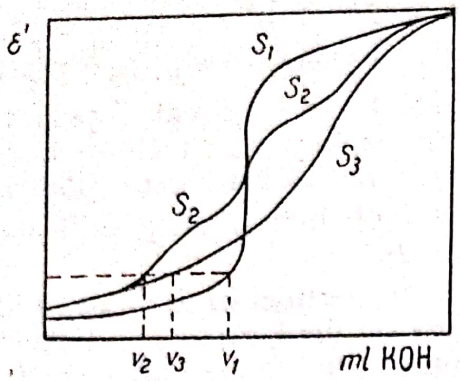


Fig. 3.20. Tensiunile $\mathscr{E}'$ ale celulelor (337), (341) și (347) în funcție de volumul soluției de KOH adăugat după indicațiile metodei de titrare Irving-Rossotti [146].

De asemenea, din (350) se deduce:

$$\bar{n} = \left[\frac{\frac{(\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_3)}{\bar{n}_H} - (\mathbf{A}_2 - \mathbf{A}_3)}{\mathbf{B}_3} \right]_{\mathscr{E}' = constant} \tag{357}$$

Relațiile (356) și (357) împreună cu relația (351) permit calculul perechilor de valori n și a necesare determinării constantelor β_n pentru sistemul de complecși de tip BA_n.

Studiul sistemului B, A, H prin metodele potențiometrice descrise mai sus, deși aparent au o largă aplicabilitate, o serie de incoveniente au fost totuși semnalate [135]. Astfel, la concentrații mici ale ionilor de hidrogen, atît $\bar{n}_H$, cît și termenul $\mathbf{H} - h + K_w \cdot h^{-1}$ tind către zero, ceea ce face ca ecuația (350) să nu mai poată fi utilizată. La concentrații mari ale ionilor de hidrogen, cînd $\bar{n}_H$ tinde către unitate, iar diferența $\mathbf{A} - (\mathbf{H} - h + K_w \cdot h^{-1})$ este mică, relația (350) nu asigură o suficientă precizie pentru valoarea lui $\bar{n}$. De asemenea, relațiile (350) și (351) sînt incompatibile cu precizia necesară în studiul echilibrelor chimice în cazul cînd concentrația ionului central B este mică. La toate aceste inconveniente trebuie adăugat și faptul că formarea hidroxocomplecșilor mono sau polinucleari și formarea de complecși micști de tip $BA_n H_j$ sau $BA_n(OH)_j$ împiedică adesea folosirea acestor metode în forma simplă descrisă în acest capitol.

d) *Celule cu electrod reversibil în raport cu ligandul.* Considerînd o celulă electrochimică de forma:

$$\begin{array}{l} \textit{Electrod reversibil în} \\ \textit{raport cu ligandul} \end{array} \Big| A\,(\mathbf{A}) \Big\| \underset{(sat)}{\mathrm{KCl},\ Hg_2Cl_2;\ Hg} \tag{358}$$

tensiunea sa electromotoare poate fi exprimată prin:

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^{0'} + \varepsilon_j + \frac{RT}{z\mathscr{F}} \ln\ a. \tag{259}$$

Termenul C din ecuația generală (275) este în acest caz egal cu a^{-1}. Măsurînd tensiunea electromotoare $\mathscr{E}$ a celulei (358) pentru o soluție a cărei con-

centrație a ligandului **A** este cunoscută se poate calcula suma $\mathscr{E}^{0\prime}+\varepsilon_j$. Se evaluează apoi tensiunea electromotoare specifică:

$$\mathscr{E}'=\mathscr{E}-\mathscr{E}^{0\prime}-\varepsilon_j=\frac{RT}{z\mathscr{F}}\ln a. \tag{360}$$

Dacă în celula (358) se introduce ionul central B care formează complecși de tip BA_n cu A, măsurarea t.e.m. permite calculul concentrației liganduluila echilibru. Concentrațiile **A** și **B** fiind cunoscute, iar a măsurat, se poate calcula funcția Bjerrum, $\bar{n}=\frac{\mathbf{A}-a}{\mathbf{B}}$. Constantele de stabilitate β_n ale complecșilor BA_n formați se calculează apoi cu una din metodele indicate în capitolul 2.1. pentru funcțiile $\bar{n}(a)$.

Au fost studiate pe această cale o serie de halogenuri și pseudohalogenuri complexe, utilizînd celule cu electrozi de speța a doua reversibili în raport cu anionii halogenilor sau pseudohalogenilor [89] [147—149].

Studiul echilibrelor de formare ale complecșilor prin măsurarea directă a concentrațiilor la echilibru ale ligandului a dobîndit o largă aplicabilitate prin realizarea electrozilor metal-complex (v. 3.1.3.5.). Cu ajutorul acestor electrozi care sînt reversibili în raport cu ligandul unui complex stabil pot fi studiate pe cale potențiometrică și sisteme în care ligandul este o moleculă neutră din punct de vedere electrochimic. Au fost astfel studiați numeroși complecși ai unor baze organice [96] [99] [100] [150]. De asemenea, studiul echilibrelor de complexare în solvenți neapoși sau amestecuri de solvenți cu ajutorul electrozilor metal-complex prezintă avantajul de a nu solicita măsurări de pH, noțiune insuficient definită în aceste medii.

Toate celulele electrochimice considerate mai sus pot fi caracterizate prin faptul că includ o semicelulă cu compoziție variabilă, iar electrodul acestei semicelule este reversibil în raport cu unul din constituenții echilibrului studiat. Cea ce-a doua semicelulă a fost totdeauna un electrod de referință cu compoziție și potențial constant. Toate aceste celule sînt deci celule cu joncțiune lichidă, celule cu transport.

Studiul echilibrelor chimice în soluție face apel uneori și la celule fără joncțiune, la care tensiunea electromotoare este funcție de două variabile. Calculul constantelor de stabilitate din tensiunea electromotoare a acestor celule este de cele mai multe ori dificilă, iar sfera de aplicabilitate mai restrînsă

Considerînd cazul unei celule cu doi electrozi de compoziție variabilă:

$$\begin{matrix} M \\ (M\text{-Hg}) \end{matrix} \Big| M^{z+}(\mathbf{B}),\ X^{-}(\mathbf{A}) \Big| \begin{matrix} \textit{Electrod reversibil} \\ \textit{în raport cu } X^- \end{matrix} \tag{361}$$

în care X^- este, de exemplu, un anion monovalent (halogen), tensiunea electromotoare $\mathscr{E}$ poate fi exprimată prin

$$\mathscr{E}=\mathscr{E}^0-\frac{RT}{z\mathscr{F}}\ln ba^z, \tag{362}$$

în care $\mathscr{E}^0$ este diferența potențialelor standard ale celor doi electrozi.

De asemenea, pentru celula:

$$\begin{matrix}\textit{Electrod de}\\ \textit{sticlă}\end{matrix} \Big| \; \mathrm{H}^{+}\,(\mathbf{H}),\ A\,(\mathbf{A}),\ M^{z+}\,(\mathbf{B}) \; \Big| \begin{matrix}M\\ (M\text{-Hg})'\end{matrix} \tag{363}$$

tensiunea electromotoare se va exprima prin:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{0} - \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln b \cdot h^{-z}. \tag{364}$$

Relaţiile (362) sau (364) pot sta la baza calculului uneia din funcţiile de concentraţii şi deci a determinării constantelor de echilibru pentru diferite sisteme, ca: B, A; B, A, H; A, H.

De exemplu, celula (363) a fost utilizată de S. F r o n a e u s [132] pentru studiul complecşilor formaţi de Cu(II) cu diferiţi liganzi. Măsurînd astfel tensiunea electromotoare a celulei (363) în absenţa ligandului ($\mathcal{E}_{A=0}$) şi în prezenţa acestuia (ε_A) se poate scrie, ţinînd seama de (364);

$$(\triangle\mathcal{E})_{\mathbf{B}} = (\mathcal{E}_{\mathbf{A}} - \mathcal{E}_{\mathbf{A}=0})_{\mathbf{B}} = \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \alpha_0 \mathbf{H}^{2} \cdot h^{-2}. \tag{365}$$

Folosind apoi metoda soluţiilor corespondente (v. 4.1.2.) se determină funcţia $\bar{n}$ şi concentraţia la echilibru a ligandului a cu ajutorul relaţiilor:

$$\lim_{\mathbf{B}\to 0} \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathbf{B}}\right)_{\triangle\mathcal{E}} = \bar{n} - 2 \tag{366}$$

şi

$$\lim_{\mathbf{B}\to 0} \mathbf{A} = a \tag{367}$$

În mod analog pot fi tratate datele celulei (361). Metoda dă însă rezultate imprecise pentru sistemele de complecşi instabili.

Deoarece în cadrul metodelor potenţiometrice, calculul constantelor de stabilitate se face prin intermediul unor funcţii de concentraţie (v. cap. 2), nu se consideră necesară analiza separată a sistemelor studiate în funcţie de valoarea lui N. O astfel de analiză a fost preferată numai în cadrul unor grupe de metode în care calculul constantelor de stabilitate se face în general direct din datele experimentale şi diferă, ca atare, în funcţie de numărul de complecşi care se formează în soluţie (de exemplu, metode optice şi spectrofotometrice).

Procedeele de calcul ale constantelor de stabilitate din funcţiile de concentraţie pentru diferite sisteme au fost expuse pe larg în capitolul 2 al acestei lucrări. Din această cauză, în cadrul metodelor potenţiometrice s-au prezentat numai căile de acces la funcţiile de concentraţie pornind de la datele experimentale ale măsurărilor potenţiometrice.

Scanned with OKEN Scanner

3.2. METODE POLAROGRAFICE

Determinarea polarografică a concentrației unui ion în soluție constituie analiza polarografică propriu-zisă și ea este descrisă în numeroase lucrări de analiză instrumentală [157, 158, 159]. Extinderea metodei polarografice la studiul echilibrelor chimice în soluție utilizează aceleași date experimentale ca și polarografia analitică. Interpretarea acestor date presupune însă cunoașterea aprofundată a proceselor ce au loc pe electrodul picător de mercur, în corelație cu echilibrele chimice care se stabilesc în soluție între diferitele specii reactante. Precizia pe care o cere o astfel de interpretare asupra datelor polarografice (potențial de semiundă, intensitatea curentului de difuziune etc.), depășește totdeauna precizia acceptată în analiza polarografică. Aceasta presupune, desigur, o tehnică de lucru diferită și o aparatură adecvată. Este suficient în acest sens să se amintească că în timp ce precizia asupra potențialului de semiundă determinat pe o polarogramă înregistrată cu un polarograf uzual este de circa $\pm 1-2$ mV, date semnificative asupra constantelor de echilibru se obțin numai din măsurări a căror precizie este de $\pm 0{,}1-0{,}2$ mV. Din această cauză, se vor prezenta succint, înainte de metodele de calcul ale constantelor de echilibru din date polarografice, principiile de bază ale metodei polarografice cu toate implicațiile extinderii acestei metode în studiul echilibrelor chimice în soluție. De asemenea, la sfîrșitul părții 3.2. vor fi prezentate aspectele de ordin practic legate de tehnica de lucru care să asigure precizia necesară.

3.2.1. NOȚIUNI GENERALE ASUPRA METODEI POLAROGRAFICE

Se consideră o celulă electrochimică alcătuită dintr-un electrod picător de mercur și un electrod de referință, ambii introduși într-o soluție de electrolit. Un dispozitiv adecvat permite să se varieze tensiunea electrică aplicată acestei celule și să se determine intensitatea curentului care o traversează. Trecerea curentului electric va fi însoțită de fenomene electrochimice care se pot produce pe cei doi electrozi și care sînt dirijate de legile electrolizei. Lucrînd în condiții în care densitatea de curent pe electrodul de referință este neglijabilă în comparație cu densitatea de curent pe electrodul picător de mercur, procesele electrochimice pe acesta din urmă pot fi studiate cu ajutorul diagramelor $i=\varphi(\varepsilon)$.

Referindu-ne la un proces de reducere:

$$Ox+ze \rightleftarrows Red, \tag{368}$$

aplicînd electrodului picător de mercur diferite potențiale și măsurînd pentru fiecare din acestea intensitatea curentului de reducere pentru o valoare determinată a timpului t (de exemplu, $t=\tau$), se poate trasa curba $i=\varphi(\varepsilon)$[1] numită polarogramă (fig. 3.21). În ultimă analiză, trasarea unei polarograme presu-

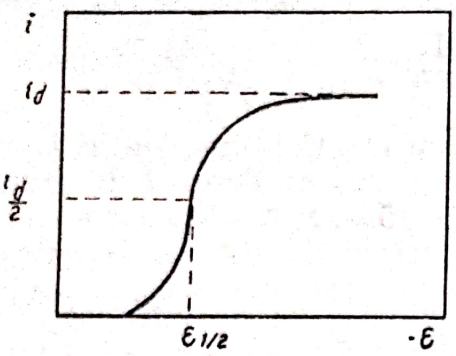


Fig. 3.21. Alura curbei $i=\varphi(\varepsilon)$ la $t=\tau$ pentru procesul de reducere $Ox+ze\rightleftarrows Red$.

pune o serie de măsurări la tensiune constantă. Se consideră în mod convenţional, curentul catodic ca fiind pozitiv şi se scriu pe abscisă în ordine crescătoare valorile negative ale tensiunilor.

În majoritatea cazurilor sînt utilizate dispozitive care asigură o variaţie lentă a tensiunii aplicate şi înregistrează automat curba $i=\varphi(\varepsilon)$. Şi în aceste condiţiuni se poate considera polarograma ca o succesiune de puncte care reprezintă măsurări ale curentului la tensiune constantă. Polarogramele înregistrate pot prezenta oscilaţii de curent cauzate de o serie de fenomene care au loc la suprafaţa electrodului picător în legătură cu variaţia suprafeţei picăturii. Aceste oscilaţii pot fi suprimate prin amortizarea circuitului de înregistrare, obţinînd în acest caz, pentru fiecare tensiune aplicată, o intensitate medie:

$$\bar{i}=\frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} i\cdot \mathrm{d}t \qquad (369)$$

O serie de factori pot fi corelaţi cu intensitatea curentului de electroliză. Dintre aceştia cei mai importanţi sînt:

— *viteza reacţiei electrochimice*, care are loc la suprafaţa electrodului picător de mercur [160, 161];

---

[1] Polarogramele înregistrate cu ajutorul polarografelor reprezintă curba variaţiei curentului i în funcţie de tensiunea electrică aplicată $(\mathcal{U})$ celulei polarografice, deci tensiunea dintre electrodul indicator (de exemplu electrodul picător de mercur) şi electrodul de referinţă. Ar fi deci potrivit să se scrie că $i=\varphi(\mathcal{U})$; acest mod de exprimare al polarogramelor fiind de altfel suficient în polarografia analitică. În această lucrare în care polarografia este menită să dea indicaţii asupra proceselor intime, fizice şi chimice care au loc la suprafaţa electrodului indicator, la reducerea sau oxidarea unor ioni în prezenţa agenţilor de complexare, corelarea curentului i cu parametri acestor procese nu se poate face decît prin intermediul potenţialului individual al electrodului indicator. Acesta din urmă este măsurat totdeauna în comparaţie cu un electrod auxiliar de referinţă (celulă cu trei electrozi), măsurarea efectuîndu-se la curent nul. Tensiunea $\mathcal{U}$ nu face deci decît să impună electrodului indicator un potenţial anumit care la rîndul său este corelat cu parametrii proceselor fizice şi chimice care se produc la suprafaţa electrodului. Din această cauză, în toate relaţiile polarografiei, va figura potenţialul ε al electrodului indicator şi nu tensiunea aplicată celulei cu scopul de a impune electrodului indicator acest potenţial. Pentru simplificarea notaţiilor, acest mod de exprimare va fi menţinut chiar şi atunci cînd se discută aspectele generale ale polarografiei şi cînd însăşi exprimarea simplistă $i=\varphi(\mathcal{U})$ ar fi suficientă pentru interpretarea alurei unei polarograme.

— *procesele de difuziune* datorită măririi sau micşorării concentraţiei unora din speciile chimice prezente iniţial sau formate în timpul electrolizei;

— *reacţiile chimice* la care pot participa diferite specii prezente în soluţie, fie înainte, fie după producerea reacţiei electrochimice;

— *migrarea* speciilor reactante sub influenţa cîmpului ce se stabileşte în vecinătatea electrodului;

— *adsorbţia* la suprafaţa electrozilor a unora din speciile chimice prezente în soluţie sau care se formează prin reacţia electrochimică.

Se va considera mai întîi cazul în care singurii factori care influenţează curentul de electroliză sînt viteza reacţiei electochimice şi viteza de difuziune. În toate discuţiile care urmează se consideră că în condiţiile experimentale date, mişcarea de convecţie în soluţie este eliminată. Rezolvarea ecuaţiilor de difuziune se va face considerînd mai întîi un electrod plan imobil de suprafaţă constantă, trecîndu-se apoi la electrodul picător de mercur pentru care se va ţine seama de variaţia suprafeţei în timp, deplasarea picăturii în soluţie şi de difuziunea sferică.

Ecuaţiile difuziunii. Pentru un electrod plan, la suprafaţa căruia are loc, ca urmare a reacţiei electrochimice, o variaţie a concentraţiei unuia dintre constituenţi, se poate exprima fluxul acestui constituent într-un punct dat cu ajutorul ecuaţiei lui Fick:

$$\varphi(x, t) = D \frac{\partial G(x, t)}{\partial x}, \tag{370}$$

în care x este distanţa de la punctul considerat la suprafaţa electrodului, iar t este timpul. Se poate deci observa că fluxul $\varphi(x, t)$ este direct proporţional cu gradientul de concentraţie. Factorul de proporţionalitate D este denumit *coeficient de difuziune*. Din ecuaţia (370) se deduce apoi ecuaţia de difuziune:

$$\frac{\partial G(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 G(x, t)}{\partial x^2}. \tag{371}$$

Dacă procesul electrochimic care are loc pe electrod este o reducere conform echilibrului (368), ecuaţia (371) poate fi scrisă pentru fiecare din speciile reactante:

$$\frac{\partial G_{Ox}}{\partial t} = D_{Ox} \frac{\partial^2 G_{Ox}}{\partial x^2}, \tag{372}$$

$$\frac{\partial G_{Red}}{\partial t} = D_{Red} \frac{\partial^2 G_{Red}}{\partial x^2}.$$

Din aceste două ecuaţii rezultă că pentru $t \to 0$,

$$G_{Ox}(x, o) = G^0$$

şi (373)

$$G_{Red}(x, 0) = 0,$$

de unde:

$$\lim_{x \to \infty} G_{Ox}(x, t) \to G_0 \tag{374}$$

și

$$\lim_{x \to \infty} G_{Red}(x, t) \to 0$$

G^0 este concentrația inițială în soluție a formei oxidate.

Concluziile din sistemul (374) decurg evident din condițiile inițiale ale sistemului (373).

Procese reversibile. Dacă viteza reacției electrochimice este suficient de mare încît să se asigure în permanență realizarea echilibrului (368) la suprafața electrodului, potențialul de electrod poate fi exprimat prin relația lui Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{G_{Ox}(0, t)}{G_{Red}(0, t)}. \tag{375}$$

De asemenea, în condiții în care nu există o acumulare de substanță la suprafața electrozilor, deci atunci cînd fluxul de oxidant este egal cu fluxul de reducător, se poate scrie::

$$\lim_{x \to 0} D_{Ox} \left[\frac{\partial G_{Ox}(x, t)}{\partial x}\right] + D_{Red} \left[\frac{\partial G_{Red}(x, t)}{\partial x}\right] = 0 \tag{376}$$

sau

$$D_{Ox} \left[\frac{\partial G_{Ox}(0, t)}{\partial x}\right] + D_{Red} \left[\frac{\partial G_{Red}(0, t)}{\mathcal{F} \partial x}\right] = 0. \tag{377}$$

Ecuațiile (373), (375) și (377) sînt denumite adesea „condițiile limită" în raport cu cei doi parametri consideraţi x și t.

Electrodul considerat fiind plan, imobil și de suprafață constantă, intensitatea curentului de electroliză poate fi exprimată în funcție de fluxul de substanță electrolizabilă, ținînd seama de legile electrolizei:

$$\bar{i} = z\mathcal{F}A \cdot \varphi(0, t), \tag{378}$$

în care:

z este numărul de electroni ce intervin în reacția electrochimică;
$\mathcal{F}$ — numărul lui Faraday;
A — suprafața electrodului.

Din (378) și (370) rezultă că :

$$i = z\mathcal{F}AD \left[\frac{\partial G(x, t)}{\partial x}\right]_{x=0}. \tag{379}$$

Considerînd relaţiile (375) şi (379), în cazul în care viteza reacţiei electrochimice este singurul factor care influenţează curentul i, se poate observa că:

— i măsoară viteza reacţiei electrochimice deoarece această mărime este proporţională cu gradientul de concentraţie;

— ecuaţia (375) aplicîndu-se în orice moment, pentru $t=0$, $(G_{Red}(x, 0)=0)$, i este infinit şi deci curentul ia o valoare infinită imediat ce tensiunea aplicată trece de la valoarea de echilibru ε_1 $\left(\text{corespunzătoare raportului } \frac{G_{ox1}}{G_{Red_1}}\right)$ la o altă valoare ε_2 $\left(\text{corespunzătoare raportului } \frac{G_{ox2}}{G_{Red_2}}\right)$.

Rezultă din cele de mai sus, că în condiţiile indicate, la $t=0$ curbele $i=\varphi(\varepsilon)$ sînt drepte verticale, aşa cum se arată în figura 3.22. Ecuaţia lui Nernst aplicîndu-se în orice moment, echilibrul de electrod este restabilit instantaneu pentru valoarea aplicată prin variaţia raportului $\frac{G_{ox}}{G_{Red}}$.

Dacă se ia în consideraţie parametrul timp, din aplicabilitatea ecuaţiei lui Nernst rezultă că variaţia lui ε în raport cu timpul implică o variaţie a curentului care este proporţional cu gradientul de concentraţie. La $t=0$, $i=\infty$, descrescînd apoi şi tinzînd către zero cînt $t\to\infty$. Dacă procesul se desfăşoară în timp, gradientul de concentraţie va fi evident influenţat de procesul de difuziune şi deci *curentul este controlat în permanenţă de procesul de difuziune*. În figura 3.23 este reprezentată variaţia curentului i în funcţie de timp pentru diferite valori ale tensiunii aplicate ε. Dacă pe curba din figura 3.23 se consideră timpul $t=\tau$ şi se reprezintă variaţia intensităţii curentului i în funcţie de tensiunea ε, se obţine curba din figura 3.24, care reprezintă o polarogramă. În această figură, pentru orice tensiune mai negativă decît ε_4, concentraţia G_{ox} este practic nulă la suprafaţa electrodului, iar curbele $i=\varphi(t)$ rămîn practic identice. Aceasta corespunde pe curba $i=\varphi(\varepsilon)$ la o valoare constantă a curentului i pentru toate valorile ε mai mari decît ε_4, valoare denumită *curent limită de difuziune* şi notată cu i_d. Teoretic, curentul atinge valoarea limită i_d pentru $\varepsilon=-\infty$.

Rezolvînd ecuaţia de difuziune (371), ţinînd seama de condiţiile iniţiale şi la limită, şi admiţînd că cele două specii reactante Ox şi Red sînt solubile

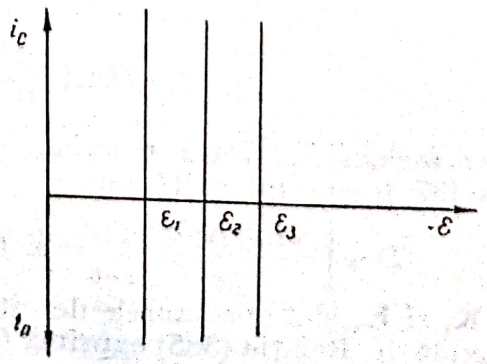


Fig. 3.22. Variaţia curentului i în funcţie de ε la $t=0$ pentru diferite valori ale tensiunii aplicate ε_1, ε_2, ε_3.

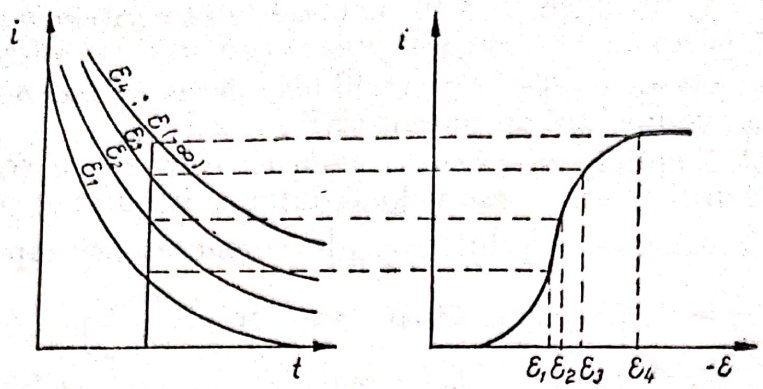


Fig. 3.23. Variaţia curentului i în funcţie de timp pentru diferite valori (ε_1, ε_2, ε_3, ε_4) ale tensiunii aplicate.

Fig. 3.24. Deducerea curbei $i=\varphi(\varepsilon)$ la $t=\tau$ din curbele $i=\varphi(t)$ în cazul proceselor reversibile.

în solventul considerat şi în mercur, se obţine expresia:

$$i=z\mathcal{F}A D_{Ox}^{1/2} G^0 \frac{1}{\pi^{1/2} t^{1/2}(1+\varphi_1(\mathcal{E}))}, \tag{380}$$

în care

$$\varphi_1(\varepsilon)=\left(\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}\right)^{1/2} \exp\left[z\mathcal{F}(\mathcal{E}-\varepsilon^0)/RT\right]. \tag{381}$$

Se poate observa că:

$$\lim_{\varepsilon\to-\infty} i=i_d=\frac{z\mathcal{F}A D_{Ox}^{1/2} G^0}{\pi^{1/2} t^{1/2}}. \tag{382}$$

Intensitatea curentului de difuziune este deci invers proporţională cu $t^{1/2}$ pentru orice valoare a tensiunii aplicate.

Definind potenţialul de semiundă $\varepsilon_{1/2}$ ca fiind valoarea lui ε corespunzătoare la $i=\frac{i_d}{2}$ (fig. *17*), din (380) şi (382) se obţine ecuaţia polarogramei:

$$\varepsilon=\varepsilon^0-\frac{RE}{z\mathcal{F}}\ln\left(\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}\right)^{1/2}+\frac{RT}{z\mathcal{F}}\ln\frac{i_d-i}{i} \tag{383}$$

sau

$$\varepsilon=\varepsilon_{1/2}+\frac{RT}{z\mathcal{F}}\ln\frac{i_d-i}{i}. \tag{384}$$

Procese ireversibile. Dacă reacţia electrochimică (368) este ireversibilă, condiţia (376) este înlocuită cu:

$$D_{Vx}\left[\frac{\partial G_{Ox}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0}=\mathbf{K}_1 G_{Ox}(o,t)-\mathbf{K}_2 G_{Red}(0,t), \tag{385}$$

în care $\mathbf{K}_1$ şi $\mathbf{K}_2$ sînt constantele de viteză în sensul reducerii, respectiv în sensul oxidării. Relaţia (385) exprimă faptul că numărul de molecule care se

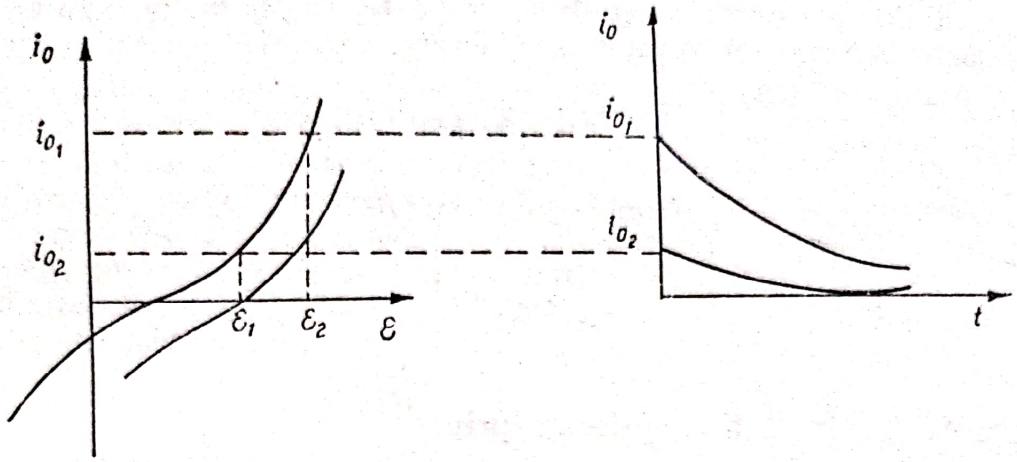


Fig. 3.25. Curbele curentului i la $t=0$ pentru diferite valori (ε_1, ε_2) ale tensiunii aplicate în cazul proceselor ireversibile.

Fig. 3.26. Curbele $i=\varphi(t)$ în cazul proceselor ireversibile.

reduc pe unitatea de suprafaţă pe electrod în timpul δ_t este egal cu viteza reacţiei electrochimice.

Deoarece reacţia electrochimică nu mai este rapidă ca în cazul proceselor reversibile, concentraţiile la suprafaţa electrodului evoluează lent către noua stare de echilibru definită, de exemplu, ε_1 (fig. 3.25). Curentul este deci limitat, la $t=0$, de viteza reacţiei electrochimice şi apoi de această viteză şi de difuziune (fig. 3.26). Evident, cînd se aplică brusc o tensiune ε, curentul ia o valoare determinată i_0 care corespunde vitezei reacţiei electrochimice la valoarea dată a tensiunii ε. Viteza reacţiei creşte deci o dată cu tensiunea aplicată. Dacă tensiunea ε este mică în valoare absolută ($\varepsilon<\varepsilon_1$ pe diagrama din figurile 3.25 şi 3.26), viteza reacţiei electrochimice este foarte mică în raport cu viteza de difuziune şi deci aceasta din urmă joacă un rol neînsemnat în valoarea curentului i. Pe măsură însă ce ε creşte (tensiunea mai negativă), viteza reacţiei creşte, ajungînd la valori faţă de care viteza de difuziune nu mai poate fi considerată infinită şi din acest moment curentul i va fi controlat de ambii parametri: viteza reacţiei electrochimice şi difuziunea. Cînd $\varepsilon\to\infty$, viteza de reacţie devine practic infinită şi deci i este controlat numai de difuziune, ca şi în cazul proceselor reversibile studiate anterior. Valoarea curentului limită de difuziune i_d este deci identică pentru procesele reversibile şi ireversibile. Înainte de a se atinge valoarea curentului limită de difuziune, în cazul proceselor ireversibile, valorile curentului i sînt inferioare în comparaţie cu procesele reversibile. Polarograma unui proces ireversibil este deci mai alungită în lungul abscisei decît polarograma unui proces reversibil.

Rezolvarea ecuaţiei de difuziune conduce, în cazul proceselor ireversibile [162], la expresia:

$$i=z\mathcal{F}A\,G^0\,\mathbf{K}_1\exp(\theta^2\cdot t), \qquad (386)$$

în care:

$$\theta=\frac{\mathbf{K}_1}{D_{Ox}^{1/2}}+\frac{\mathbf{K}_2}{D_{Red}^{1/2}}.$$

Dacă reacţia este total ireversibilă, adică $\mathbf{K}_2$ neglijabil în raport cu $\mathbf{K}_1$, pentru toate valorile tensiunilor considerate, expresia curentului i devine [163]:

$$i = z\mathcal{F}AG^0\mathbf{K}_1 \exp(\Lambda^2) \tag{387}$$

sau

$$i = \pi^{1/2} \cdot i_d \cdot \Lambda \exp(\Lambda^2), \tag{388}$$

în care:

$$\Lambda = \frac{\mathbf{K}_1 \cdot t^{1/2}}{D_{Ox}^{1/2}}. \tag{389}$$

Constanta de viteză $\mathbf{K}_1$ exprimată prin:

$$\mathbf{K}_1 = \mathbf{K}_1^0 \exp\left(\frac{-\alpha \cdot z_\alpha \cdot \mathcal{F}(\varepsilon - \varepsilon^0)}{RT}\right), \tag{390}$$

(în care α este coeficientul de transfer şi z_α numărul de electroni care intervine în reacţia electrochimică în stadiu lent) permite trecerea la ecuaţia curbei $i = \varphi(\varepsilon)$:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} + \frac{RT}{\alpha z_\alpha \mathcal{F}} \ln \frac{i_d - i}{i}. \tag{391}$$

Electrodul picător de mercur. Dacă se consideră electrodul picător de mercur, toate raţionamentele de mai sus rămîn valabile cu condiţia să se ţină seama de o serie de influenţe, ca: variaţia suprafeţei electrodului în funcţie de timp, deplasarea electrodului în soluţie, diminuarea concentraţiei substanţei electrolizabile la extremitatea capilarei.

Influenţa variaţiei suprafeţei electrodului. Pentru a pune în evidenţă această influenţă se înlocuieşte A din relaţiile (380), (382), (387) şi (388) cu valoarea sa exprimată prin:

$$A = 0{,}85\ m^{2/3} \cdot t^{2/3}\ [\text{mm}^2], \tag{392}$$

în care m este debitul capilarei în mg/s;

Această substituire conduce, pentru procesele reversibile, la:

$$i = \frac{0{,}85\ z\mathcal{F}\ D_{Ox}^{1/2} G^0 \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}}{\pi^{1/2}} \cdot \frac{1}{1 + \varphi_1(\mathcal{E})} \tag{393}$$

şi

$$i_d = \frac{0{,}85\ z\mathcal{F}\ D_{Ox}^{1/2} G^0 m^{2/3} \cdot t^{1/6}}{\pi^{1/2}}, \tag{394}$$

de unde se poate observa că pentru electrod picător, intensitatea curentului este proporţională cu $t^{1/6}$.

Pentru procesele ireversibile,

$$i = 0{,}85\ z\mathcal{F}\ m^{2/3} \cdot t^{2/3} G^0 \mathbf{K}_1 \exp(\Lambda^2) \tag{395}$$

sau

$$i = \pi^{1/2} \cdot i_d \Lambda \exp(\Lambda^2), \tag{396}$$

iar curentul limită de difuziune este exprimat prin (394), întocmai ca și la procesele reversibile. Deosebirea între procesele ireversibile și reversibile este deci și în acest caz observată numai pe prima porțiune a polarogramei, unde pentru primele, aplicîndu-se relația (395), curentul este proporțional cu $t^{2/3}$.

Influența deplasării electrodului. Prin mărimea volumului picăturii în jurul unui punct fix (orificiul capilarei) electrodul se deplasează în soluție. Considerînd că volumul peliculei de soluție care înconjură electrodul rămîne constant, ecuația de difuziune (371) comportă un nou termen [163]:

$$\frac{\partial G(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 G(x,t)}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t} \frac{\partial G(x,t)}{\partial x}. \tag{397}$$

Rezolvarea acestei ecuații în condițiile discutate anterior conduce, pentru procesele reversibile, la ecuația:

$$i = 708 \cdot z \cdot m^{2/3} \cdot D_{Ox}^{1/2} \cdot G^0 \cdot t^{1/6} \cdot \frac{1}{1+\varphi_1(\mathcal{E})}, \tag{398}$$

sau

$$i_d = 708 \cdot z \cdot m^{2/3} \cdot D_{Ox}^{1/2} \cdot G^0 \cdot t^{1/6}, \tag{399}$$

cunoscută sub denumirea de „ecuația lui Ilkovic". În această ecuație, valabilă și pentru curentul limită de difuziune în procesele ireversibile, i este exprimat în μA, m în mg/s, t în secunde, D în cm²/s, iar G^0 în milimoli/litru. Ecuația (398) exprimă curentul în fiecare moment al vieții picăturii. Pentru curentul mediu definit prin (369), ecuația (399) devine:

$$\bar{i}_d = 607\, z \cdot m^{2/3} \cdot D_{Ox}^{1/2} \cdot G^0 \cdot \tau^{1/6}. \tag{400}$$

Pentru procesele ireversibile, expresia curentului, pînă la valoarea limită i_d, este mult mai complicată, din care cauză sînt folosite tabele ale funcției $i = \varphi(t, \varepsilon)$ pentru diferite valori ale parametrului Λ, [164], [165].

În concluzie deci, pentru procesele reversibile i este proporțional cu $t^{1/6}$ pentru orice valoare a tensiunii aplicate. Pentru procesele ireversibile i este proporțional cu $t^{2/3}$ pentru valori mici ale tensiunii și cu $t^{1/6}$ pentru $\varepsilon \to -\infty$. Aceste rezultate sînt explicate prin aceea că la valori mici ale tensiunii ε curentul nu este controlat decît de viteza reacției electrochimice și este deci proporțional cu suprafața electrodului care variază, la rîndul său, proporțional cu $t^{2/3}$. La tensiuni care tind către $-\infty$, curentul i este controlat, așa cum s-a mai arătat, de difuziune, de unde dependența de $t^{1/6}$.

Similar cazului electrodului plan, imobil și de suprafață constantă, din relațiile (393) și (394) sau (398) și (399) se obține pentru electrodul picător de mercur expresia (384), care reprezintă ecuația polarogramei pentru procesele reversibile. Pentru procesele ireversibile ecuația (392) aplicată pentru curentul mediu $\bar{i}$ reproduce destul de bine curba polarografică.

În figurile 3.23, 3.24, 3.27 și 3.28 sînt deduse pe cale grafică polarogramele unui proces reversibil și respectiv ireversibil, din curbele $i = \varphi(t)$ la diferite valori ale tensiunii ε.

Se poate observa cu ușurință că în cazul polarogramei unui proces reversibil potențialul de semiundă $\varepsilon_{1/2}$ corespunzător la $i = \frac{i_d}{2}$ poate fi considerat ca

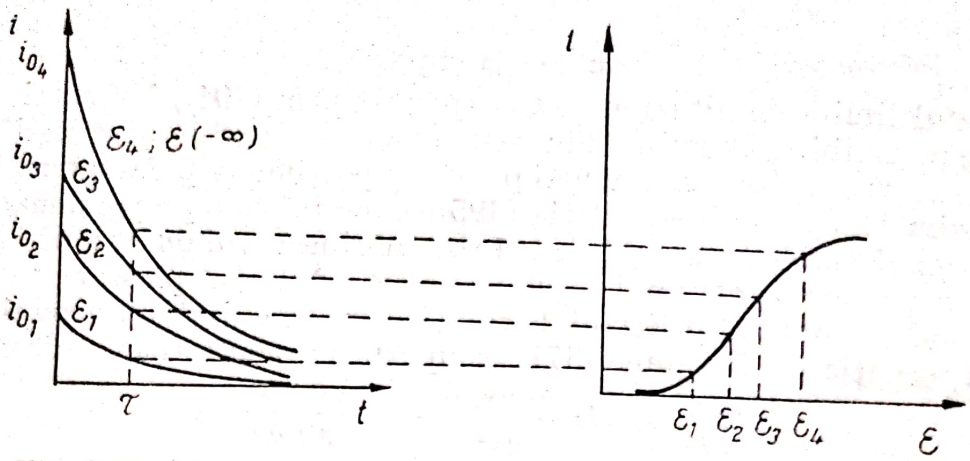


Fig. 3.27. Variaţia curentului i în funcţie de timp pentru diferite valori (ε_1, ε_2, ε_3 şi ε_4) în cazul proceselor ireversibile.

Fig. 3.28. Deducerea curbei $i=\varphi(\varepsilon)$ la $t=\tau$ din curbele $i=\varphi(t)$ în cazul proceselor ireversibile.

abscisa corespunzătoare punctului de inflexiune al curbei $i=\varphi(\varepsilon)$. Polarogramele proceselor ireversibile nefiind simetrice, $\varepsilon_{1/2}$ nu mai corespund punctului de inflexiune [164].

Influenţa diminuării concentraţiei substanţei electrolizabile şi influenţa sfericităţii. Dacă se compară curbele $i=\varphi(t)$ obţinute pentru prima picătură şi pentru picăturile următoare, se observă un decalaj în sensul că intensităţile curentului i sînt totdeauna mai mari pentru primul caz (fig. 3.29). Acest decalaj este atribuit diminuării concentraţiei substanţei electrolizabile, la extremitatea capilarei, pe durata primei picături. Capilara fiind verticală, difuziunea mecanică a soluţiei se face cu greutate în vecinătatea extremităţii capilarei, deci la suprafaţa electrodului picător. Picăturile care urmează se dezvoltă într-un mediu mai puţin concentrat în substanţă electrolizabilă, ceea ce conduce la o diminuare a curentului.

Considerarea sfericităţii electrodului conduce încă la concluzia că ecuaţiei de difuziune (400) trebuie să i se adauge termenul $1+39\,\frac{D^{1/2}\,\tau^{1/6}}{m^{2/3}}$ denumit „corecţie de sfericitate". J. Heyrovsky şi J. Küta [163], apreciază că pentru timpi normali de cădere a picăturii, influenţa sfericităţii este compensată aproape complet de influenţa diminuării concentraţiei substanţei electrolizabile. Cei doi autori consideră, în consecinţă, că valoarea curentului mediu de difuziune este redată cu suficientă precizie de ecuaţia lui Ilkovic (400).

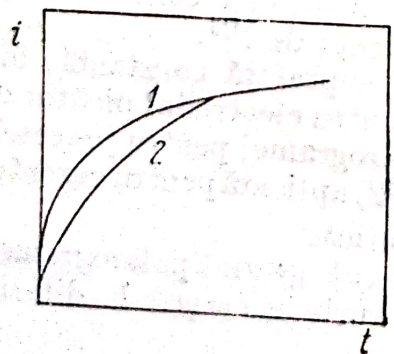


Fig. 3.29. Curbele $i=\varphi(t)$: 1 – pentru prima picătură; 2 – pentru a doua picătură.

Ecuaţia (400) arată că diferiţi factori influenţează curentul polarografic.

Influenţa a diferiţi factori asupra curentului de difuziune. Temperatura influenţează auspra tuturor mărimilor din ecuaţia de difuziune a lui Ilkovic, cu excepţia lui z. Influenţa este deosebită

asupra coeficientului de difuziune. Coeficientul de variaţie cu temperatura a curentului de difuziune este aproximativ 2% per grad.

Vîscozitatea mediului. Coeficientul de difuziune D fiind invers proporţional cu vîscozitatea mediului η, curentul de difuziune variază deci invers proporţional $\eta^{1/2}$. Dependenţa curentului de difuziune de vîscozitatea mediului presupune deci o atenţie deosebită la interpretarea datelor polarografice în medii cu compoziţia variabilă a concentraţiei solventului.

Înălţimea coloanei de mercur (h) a electrodului picător influenţează curentul de difuziune, deoarece debitul capilarei este proporţional cu h şi τ invers proporţional. Rezultă deci că i_d este proporţional cu $h^{1/2}$.

Concentraţia substanţei electrolizabile. Curentul i_d este direct proporţional cu concentraţia C^0 a substanţei electrolizabile într-un domeniu cuprins aproximativ între $10^{-2}-10^{-5}$ mol/l. Pe această proporţionalitate se bazează *analiza polarografică.* *Sensibilitatea* metodei polarografice de analiză este limitată de existenţa *curentului rezidual* datorat atît impurităţilor existente în soluţie, cît şi *curentului de capacitate.* Zona de separaţie electrod-soluţie, fiind caracterizată prin formarea unui strat dublu electrochimic, constituie practic un condensator a cărei capacitate variază în timp. El este deci funcţie de tensiunea ε aplicată şi se anulează cînd sarcina electrodului este nulă, deci pentru tensiunea corespunzătoare maximumului curbei capilare [163]. Curentul de capacitate are la —1 V, valori de aproximativ 0,1 μA, ceea ce indică faptul că sensibilitatea metodei polarografice este de 10^{-5} mol · l^{-1}. Curenţii polarografici corespunzători unor concentraţii mai mici decît această limită, sînt de ordinul de mărime al curentului rezidual şi nu pot fi măsuraţi cu precizie. Căutînd să se micşoreze valoarea curentului de capacitate cu scopul de a mări sensibilitatea metodei polarografice, au fost realizate *polarografia cu unde pătrate* [166—169] şi *polarografia cu impulsuri* [170]. *Selectivitatea* metodei polarografice, care joacă un rol deosebit de important în studiul echilibrelor competitive, este determinată de diferenţa dintre potenţialele de semiundă ale speciilor chimice din soluţie care se reduc pe electrodul picător. Diferenţe minime de 100—200 mV între $\varepsilon_{1/2}$ sînt necesare pentru a asigura o separare bună a undelor polarografice. O mărire a selectivităţii se obţine în *polarografia derivată* [159], *oscilopolarografie* [171] şi *polarografie cu tensiune sinusoidală* [159].

O sursă de erori în măsurările polarografice o constituie *căderea ohmică* datorită rezistenţei soluţiei care duce la o deformare a polarogramei. Neglijată adesea în polarografia analitică, această sursă de erori nu poate fi trecută cu vederea în măsurările precise necesare în studiul echilibrelor chimice. Căderea ohmică este compensată aproape complet în polarografia cu trei electrozi bazată pe statopotenţiometrie.

3.2.2. INFLUENŢA REACŢIILOR CHIMICE

În general speciile chimice susceptibile de a participa la procesul de electrod sînt prezente în soluţie, fie în forma oxidată, fie în forma redusă, iar produ-

sele reacţiei electrochimice nu participă la alte reacţii. Acesta este, de fapt, cazul preferat în polarografia analitică propriu-zisă.

În paragraful 3.2.1. a fost discutată dependenţa curentului de electroliză de viteza reacţiei electrochimice şi de difuziune, stabilindu-se cu această ocazie ecuaţiile de difuziune pentru procesele reversibile şi ireversibile. Aşa cum s-a arătat în introducerea acestui paragraf, curentul de electroliză poate fi influenţat şi de reacţiile chimice la care participă speciile electroactive şi de asemenea de fenomenele de adsorpţie care pot avea loc pe suprafaţa electrodului.

Este uşor de înţeles că studiind polarografic reacţia electrochimică sub influenţa reacţiilor chimice se pot trage concluzii cu privire la desfăşurarea şi caracteristicile acestora din urmă.

Reacţia chimică poate să preceadă să urmeze sau să se desfăşoare concomitent cu reacţia electrochimică. În fiecare din aceste trei cazuri, polarogramele au alură diferită, caracteristică.

Reacţia chimică precede reacţia electrochimică. Se consideră echilibrul:

$$B+A \underset{K_2'}{\overset{K_1'}{\rightleftharpoons}} Ox \overset{+ze}{\underset{-ze}{\rightleftharpoons}} Red, \qquad (401)$$

în care, de exemplu, oxidantul Ox este în echilibru cu A datorită prezenţei în soluţie a speciei B inactivă electrochimic la tensiunea de reducere a speciei Ox în Red. K_1' şi K_2' sînt constantele de viteză ale celor două reacţii.

a) Dacă concentraţia lui B este de o asemenea valoare încît în soluţie să existe deopotrivă A şi Ox, două situaţii sînt posibile în funcţie de viteza reacţiei transformatoare a lui A în Ox în raport cu viteza reacţiei electrochimice.

1. Cînd viteza reacţiei chimice este foarte mică în raport cu viteza reacţiei electrochimice, totul se petrece ca şi cum în soluţie există două specii independente. Polarograma are forma arătată în figura 3.30; două unde a căror

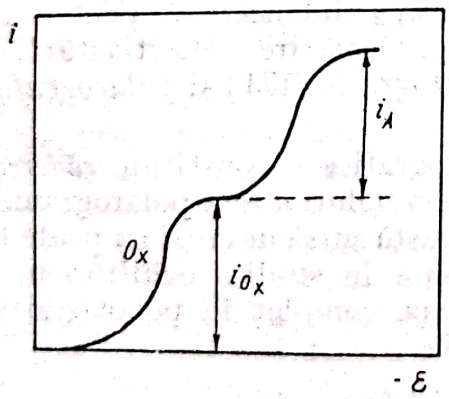


Fig. 3.30. Alura polarogramei corespunzătoare procesului (401) în cazul cînd viteza reacţiei chimice este foarte mică în raport cu viteza reacţiei electrochimice.

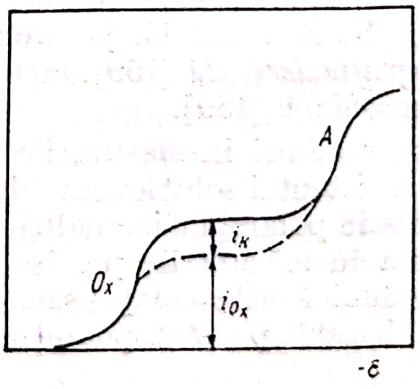


Fig. 3.31. Alura polarogramei corespunzătoare procesului (401) în cazul cînd viteza reacţiei chimice este de acelaşi ordin de mărime cu viteza reacţiei electrochimice.

înălțime este fiecare proporțională cu concentrația speciei electroactive corespunzătoare.

2. Cînd viteza reacției chimice are o valoare comparabilă cu viteza reacției electrochimice, pe măsură ce specia Ox se reduce echilibrul chimic se deplasează spre dreapta, noi cantități din specia Ox se formează și apoi se reduc la rîndul lor. De aici, înălțimea primei unde (fig. 3.31) va fi superioară în comparație cu cazul anterior. Curentului normal de reducere al speciei Ox, i_{Ox} i se adaugă un curent suplimentar i_k datorat creșterii concentrației globale de Ox în timpul procesului electrochimic prin reacția chimică. Acest curent i_k este deci controlat de viteza reacției chimice și este de aceea denumit *curent cinetic*. Evident, dacă viteza reacției chimice este net superioară vitezei reacției electrochimice, polarograma va prezenta numai unda de reducere a speciei Ox (fig. 3.32).

b) Dacă concentrația lui B este de o asemenea valoare încît în soluție să predomine net specia A, polarograma va prezenta teoretic numai unda de reducere a acestei specii. În realitate, dacă viteza reacției chimice este mare, se constată apariția unui curent cinetic pe prima porțiune a polarogramei (fig. 3.33).

c) Dacă concentrația lui B este foarte mare, A este practic total transformat în Ox și deci polarograma va prezenta o singură undă, corespunzătoare reducerii speciei Ox la o concentrație egală cu concentrația analitică a lui A (Se face abstracție de coeficienții stoichiometrici, considerați în (401) egali cu 1). Se va arăta în paragraful 3.2.3. că potențialul de semiundă al speciei Ox este în acest caz funcție de concentrația lui B și de constanta echilibrului chimic.

Reacția chimică succede reacția electrochimică. Se consideră echilibrul competitiv:

$$Ox \underset{-ze}{\overset{+ze}{\rightleftharpoons}} Red + A \underset{K_2'}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} B \qquad (402)$$

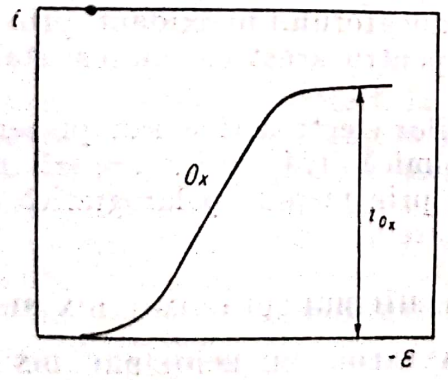


Fig. 3.32. Alura polarogramei corespunzătoare procesului (401) în cazul cînd viteza reacției chimice este net superioară vitezei reacției electrochimice.

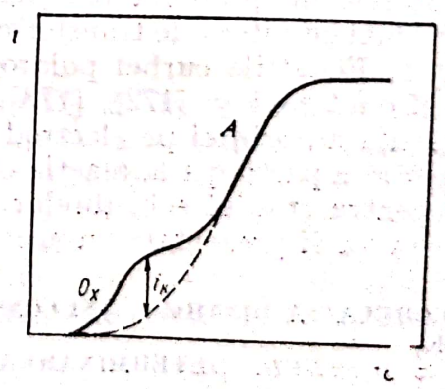


Fig. 3.33. Alura polarogramei corespunzătoare procesului (401) în cazul cînd în soluție predomină net specia A și viteza reacției chimice este mare.

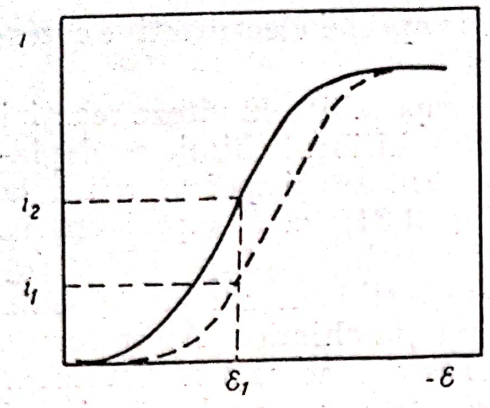


Fig. 3.34. Alura polarogramei corespunzătoare procesului (402).

în care speciile A și B nu sînt reductibile. Este evident că reacția chimică $Red+A \rightleftharpoons B$ nu are în acest caz influență asupra curentului limită al reducerii speciei Ox. Considerînd că echilibrul electrochimic este realizat la suprafața electrodului, se poate scrie ecuația lui Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{G_{Ox}(0,\,t)}{G_{Red}\,(0,\,t)}. \qquad (403)$$

Deoarece reacția chimică transformă cu o viteză oarecare o parte din specia *Red*, la o tensiune aplicată ε_1 (fig. 3.34) va avea loc o reducere a oxidantului pînă cînd raportul $\frac{G_{Ox}(o,\,t)}{G_{Red}\,(o,t)}$ reia valoarea cerută de ecuația (403).

Curentul i_2 corespunzător la ε_1 va fi deci superior valorii pe care trebuie să o aibă dacă reacția chimică nu are loc, i_1. Repetînd același raționament pentru diferite valori ale tensiunii ε, se deduce că unda polarografică pentru echilibrele concurente (402) este deplasată spre stînga, în lungul abscisei. Curentul limită de difuziune nu este influențat de prezența reacției chimice, deoarece el corespunde condiției $G_{ox}\ (0,t)=0$, care nu depinde de reacția chimică.

Reacția chimică este paralelă cu reacția electrochimică. Se consideră echilibrul:

$$Ox+ze \rightleftharpoons Red+A \rightleftharpoons Ox. \qquad (404)$$

Reducătorul *Red* reacționează deci cu A pentru a forma din nou oxidantul Ox. Reacția chimică intervine deci asupra procesului electrochimic prin regenerarea oxidantului la suprafața electrodului. Rezultă de aici că înălțimea undei polarografice va fi mai mare decît în absența reacției chimice [172]. Diferența dintre curentul corespunzător concentrației analitice a oxidantului și curentul real observat în prezența reacției chimice, reprezintă un curent catalitic proporțional cu viteza de transformare a reducătorului în oxidant, prin reacția cu A. Ecuațiile curbei polarografice pentru acest caz au fost stabilite de J. Kontecky [172], [173].

Influența adsorbției pe electrod a speciilor electroactive sau prezente în soluție fără a participa la reacția electrochimică [174] nu interesează în mod direct pentru studiul echilibrelor chimice prin metoda polarografică și, ca atare, nu va fi prezentată în această lucrare.

3.2.3. CORELAȚIA DINTRE $\varepsilon_{1/2}$ ȘI CONSTANTA ECHILIBRULUI CHIMIC DIN REACȚIA $B+A \underset{K_2'}{\overset{K_1'}{\rightleftharpoons}} Ox \overset{ze}{\rightleftharpoons} RED.$ DETERMINAREA CONSTANTELOR DE ECHILIBRU DIN DATE POLAROGRAFICE

Se vor considera pe rînd sistemele electrochimice însoțite de reacții chimice pentru care este posibilă o corelare între potențialul de semiundă și constanta

echilibrului chimic. Din această corelaţie vor rezulta metodele de calcul al constantelor de echilibru din date polarografice.

3.2.3.1. **Reacţii de complexare.** Se va considera că în echilibrul (401) B este un cation central, A un coordinat şi Ox complexul format de B şi A, din care cationul poate fi redus pe electrodul de mercur picător. Se mai consideră că reacţia electrochimică şi reacţia chimică sînt reversibile, iar coordinatul A este în exces în raport cu B, astfel încît concentraţia sa în soluţie şi la suprafaţa electrodului este constantă şi egală. În astfel de condiţii B este practic transformat în complex, acesta din urmă fiind singura specie prezentă care poate fi redusă pe electrodul picător. Polarograma va prezenta o singură undă corespunzătoare deci cationului central din complex. Potenţialul de semiundă al reducerii cationului din complex are valori mai negative în comparaţie cu potenţialul de semiundă al reducerii acestui cation ca atare (în absenţa coordinatului), deoarece este necesară o cantitate de energie în plus necesară disocierii complexului. Această energie corespunde variaţiei entalpiei libere chimice a reacţiei de disociere a complexului. Prezenţa coordinatului duce deci la o deplasare a undei polarogafice spre valori mai negative. Este uşor de înţeles, ţinînd seama de cele de mai sus, că această deplasare este funcţie de valoarea constantei echilibrului de complexare şi de concentraţia coordinatului.

Trei cazuri pot fi considerate din punctul de vedere al procesului electrochimic: a) reducerea pe electrod a cationului central din complex se face pînă la starea metalică cu formare de amalgam; *b*) reducerea se face numai pînă la o stare de valenţă inferioară; *c*) ionul care se reduce este un ion al mercurului.

a) *Reducerea la starea metalică. Cazul formării unui singur complex.* Echilibrul de formare a complexului poate fi scris:

$$B+nA \rightleftarrows BA_n, \tag{405}$$

în care BA_n reprezintă un complex unic. Constanta de stabilitate a complexului BA_n poate fi exprimată în funcţie de concentraţiile la echilibru ale speciilor angajate în echilibrul (405) la suprafaţa electrodului:

$$\beta_n = \frac{[BA_n]^0}{b \cdot a^n} \tag{406}$$

(în care indicele o se referă la concentraţiile de la suprafaţa electrodului). Deoarece, aşa cum s-a arătat mai sus, A este în exces faţă de B, concentraţia sa la echilibru a este practic egală cu concentraţia totală A, atît în interiorul soluţiei, cît şi la suprafaţa electrodului şi deci $\mathbf{A}=a_0=a$. Se admite deci că eliberarea coordinatului A prin reducerea cationului B din complex, nu schimbă concentraţia a la suprafaţa electrodului. B redus pe electrod la forma metalică formează un amalgam. Potenţialul electrodului de amalgam poate fi exprimat prin:

$$\varepsilon_c = \varepsilon^0 - \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{[B]_0}{b_0}, \tag{407}$$

în care $[B]_0$ este concentraţia metalului în amalgam, iar b_0 concentraţia cationului central B în soluţie la suprafaţa electrodului.

Din (406) și (407) rezultă că:

$$\varepsilon_c = \varepsilon^0 - \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{[B]_0 \cdot a^n \cdot \beta_n}{[BA_n]_0} . \tag{408}$$

În condițiile considerate, specia care difuzează spre electrod este complexul BA_n. Ținînd seama de ecuația lui Ilkovic se poate scrie pentru curentul mediu de difuziune limită:

$$\bar{i}_d = \varkappa^* [BA_n], \tag{409}$$

în care BA_n este concentrația complexului în interiorul soluției, iar $\varkappa^* = 607\, z . m^{2/3} \cdot D_{[BA_n]}^{1/2} \cdot \tau^{1/6}$ și se numește *constanta de difuziune* a lui Ilkovic. Evident, înainte de a se atinge valoarea curentului limită de difuziune, intensitatea i în diferite puncte ale polarogramei poate fi exprimată prin produsul dintre constanta $\varkappa^*$ și gradientul de concentrație al complexului:

$$i = \varkappa^* ([BA_n] - [BA_n]_0) \tag{410}$$

Atomii de metal depuși pe electrod în urma reducerii cationului B difuzează la rîndul lor, spre interiorul picăturii. Deoarece concentrația metalului în interiorul picăturii este egală cu zero, ecuația lui Ilkovic poate fi scrisă pentru difuziunea în electrod sub forma:

$$i = \varkappa' [B]_0 . \tag{411}$$

Din relațiile (408), (410) și (411) rezultă:

$$\varepsilon_c = \varepsilon^0 \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{i}{i_a - i} \cdot \frac{\varkappa^*}{\varkappa'} - \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \beta_n - \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln a^n . \tag{412}$$

În lipsa coordinatului A, potențialul electrodului de amalgam este redat prin:

$$\varepsilon_l = \varepsilon^0 - \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{i}{i_a - i} \cdot \frac{\varkappa}{\varkappa'} . \tag{413}$$

Din (412) și (413), trecînd la potențialul de semiundă se obține:

$$(\varepsilon_{1/2})_c - (\varepsilon_{1/2})_l = \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{\varkappa}{\varkappa^*} - \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \beta_n - \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln a^n . \tag{414}$$

Ecuația (414) arată faptul că potențialul de semiundă va fi cu atît mai negativ, cu cît complexul BA_n este mai stabil și cu cît concentrația coordinatului A este mai mare. În figura 3.34 este redată deplasarea undei polarografice a reducerii cadmiului în prezența coordinatului $\alpha - \alpha'$ — dipiridil în funcție de concentrația acestuia [175].

Constantele de difuziune $\varkappa$ și $\varkappa^*$ sînt de cele mai multe ori puțin diferite între ele și, ca atare, raportul lor este foarte apropiat de 1. Din această cauză, termenul $\frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{\varkappa}{\varkappa^*}$ din relația (414) este adesea neglijabil. Dacă condițiunile experimentale în care s-au măsurat $(\varepsilon_{1/2})_c$ și $(\varepsilon_{1/2})_l$ sînt identice, egalitatea între $\varkappa$ și $\varkappa^*$ implică aceeași valoare pentru curentul limită de difuziune.

Dacă $(i_d)_c$ şi $(i_d)_l$ au valori diferite, raportul lor poate substitui în relaţia (414), raportul celor două constante de difuziune $\varkappa/\varkappa^*$.

Reprezentînd grafic $\Delta\varepsilon_{1/2}=(\varepsilon_{1/2})_c-(\varepsilon_{1/2})_l$ în funcţie de lg a ($a=\mathbf{A}$ deoarece $\mathbf{A}\gg\mathbf{B}$) se determină n din panta dreptei obţinute şi β_n din intersecţia acestei drepte cu axa ordonatelor.

Cazul formării mai multor complecşi succesivi

Dacă coordinatul A formează cu cationul reductibil B mai mulţi complecşi de tip BA_n, în condiţiile experimentale $\mathbf{A}\gg\mathbf{B}$ şi deci $\mathbf{A}=\mathbf{A}_o=a$. concentraţia cationului metalic la suprafaţa electrodului poate fi exprimată prin:

$$b_0=\frac{\sum_0^N [BA_n]_0}{\sum_0^N \beta_n\cdot a^n}. \qquad (415)$$

Din (415) ţinînd seama de (407) rezultă:

$$\varepsilon=\varepsilon^0-\frac{RT}{z\mathcal{F}}\ln\frac{[B]_0\sum_0^N \beta_n\cdot a^n}{\sum_0^N [BA_n]_0}. \qquad (416)$$

Curentul i în fiecare din punctele polarogramei poate fi exprimat în acest caz prin:

$$i=\bar{\varkappa}^*\sum_0^N([BA_n]-[BA_n]). \qquad (417)$$

în care:

$$\bar{\varkappa}^*=\frac{\sum_0^N \varkappa_n^*\cdot\beta_n\cdot a^n}{\sum_0^N \beta_n\cdot an}. \qquad (418)$$

Curentul limită de difuziune va fi deci:

$$i_d=\bar{\varkappa}^*\sum_0^N [BA_n]. \qquad (419)$$

Ecuaţia (412) poate fi scrisă acum pentru cazul formării mai multor complecşi:

$$\varepsilon_c=\varepsilon^0-\frac{RT}{z\mathcal{F}}\ln\frac{i}{i_a-i}\cdot\frac{\bar{\varkappa}^*}{\varkappa'}-\frac{RT}{z\mathcal{F}}\ln\sum_0^N\beta_n a^n. \qquad (420)$$

În absenţa coordinatului A rămîne valabilă ecuaţia (413) şi deci din (420) şi (413) se deduce expresia deplasării potenţialului de semiundă:

$$(\varepsilon_{1/2})_c-(\varepsilon_{1/2})_l=\frac{RT}{z\mathcal{F}}\ln\frac{\varkappa}{\bar{\varkappa}^*}-\frac{RT}{z\mathcal{F}}\ln\sum_0^N\beta_n\cdot a_n. \qquad (421)$$

Scanned with OKEN Scanner

Discuţia făcută în legătură cu termenul $\frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{\varkappa}{\varkappa^*}$ din ecuaţia (414) rămîne valabil şi pentru (421). Se poate deci observa că în cazul formării mai multor complecşi succesivi, măsurarea potenţialului de semiundă în prezenţa şi absenţa coordinatului A conduce la posibilitatea evaluării funcţiei $\psi = \sum_0^N \beta_n \cdot a_n$. Astfel:

$$\psi = -\exp\left[\frac{z\mathcal{F}\,\Delta\varepsilon_{1/2}}{RT}\right]. \tag{422}$$

Calculul constantelor β_n din funcţia ψ se efectuează apoi cu una din metodele descrise în capitolul 2, aleasă în funcţie de valoarea lu N.

b) *Reducerea la o stare de valenţă inferioară*. Dacă echilibrul chimic (405) este urmat de echilibrul electrochimic:

$$B^{(z+)}A_n + (z-z')e \rightleftharpoons B^{(z'+)}A_{n'} + (n-n')\,A, \tag{423}$$

în care $z' < z$, în soluţie vor exista atît cationi B^{z+} cît şi $B^{z'+}$, ca urmare a echilibrelor de disociere ale celor doi complecşi. Se poate considera deci sistemul redox $B^{z+}/B^{z'+}$ al cărui potenţial de oxido-reducere se exprimă prin:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{(z-z')\mathcal{F}} \ln \frac{b_0}{b_0'}, \tag{424}$$

în care b_0 şi b_0' sînt concentraţiile la echilibru ale cationului B^{z+} şi respectiv $B^{z'+}$, la suprafaţa electrodului.

Notînd prin β şi β' constantele de stabilitate ale celor doi complecşi din echilibrul (423), ecuaţia (424) poate fi transformată prin înlocuirea concentraţiilor b_0 şi b_0' în funcţie de aceste două constante, obţinînd:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{(z-z')\mathcal{F}} \ln \frac{[B^{(z+)}A_n]_0}{[B^{(z'+)}A_{n'}]_0} + \frac{RT}{(z-z')\mathcal{F}} \ln \frac{\beta}{\beta'} +$$

$$+ (n-n')\frac{RT}{(z-z')\mathcal{F}} \ln a. \tag{425}$$

Ţinînd apoi seama de difuziunea celor doi complecşi, ecuaţia (425) devine:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{(z-z')\mathcal{F}} \ln \frac{i_d - i}{i - i_d} \cdot \frac{\varkappa}{\varkappa'} + \frac{RT}{(z-z')\mathcal{F}} \ln \frac{\beta}{\beta'} +$$

$$+ (n-n')\frac{RT}{(z-z')\mathcal{F}} \ln a, \tag{426}$$

în care:

$$i = i_d - \varkappa[B^{(z+)}A_n]_0 \tag{427}$$

şi

$$i = \varkappa'[B^{(z'+)}A_{n'}]_0 + I_d. \tag{428}$$

Relaţia (425) reprezintă de fapt ecuaţia curbei polarografice a procesului global oxidare anodică-reducere catodică. Cînd $[B^{(z+)}A_n]=0$, $i_d=0$ şi se obţine ecuaţia procesului de oxidare anodică, iar cînd $[B^{(z'+)}A_{n'}]=0$ şi deci $I_d=0$ se obţine curba reducerii catodice. Pentru $\frac{i_d+I_d}{2}=i$ (428) devine

$$(\varepsilon_{1/2})_c=\varepsilon^0+\frac{RT}{2(z-z')\mathcal{F}}\ln\frac{\varkappa}{\varkappa'}+\frac{RT}{(z-z')\mathcal{F}}\ln\frac{\beta}{\beta'}+(n-n')\frac{RT}{(z-z')\mathcal{F}}\ln a \qquad (29)$$

Potenţialul de semiundă este deci în acest caz, dependent de constantele de stabilitate ale celor doi complecşi şi de concentraţia coordinatului liber. Se observă însă, că în cazul în care $n=n'$ (cei doi complecşi comportă acelaşi număr de coordinaţie), $(\varepsilon_{1/2})_c$ nu mai depinde de concentraţia coordinatului.

Relaţia (429) indică posibilitatea determinării raportului $\frac{\beta}{\beta'}$ atît în cazul cînd $n\neq n'$ cît şi atunci cînd $n=n'$. Dacă una din constante este cunoscută sau determinată anterior printr-o altă metodă, cealaltă poate fi deci determinată polarografic. Relaţia (429) a fost folosită de J. Lingane [176] pentru studiul stabilităţii oxalaţilor complecşi de Fe^{2+} şi Fe^{3+} în exces de anioni oxalici. În figura 3.35 este redată după acest autor variaţia potenţialului de semiundă $\varepsilon_{1/2}$ în funcţie de lg $[C_2O_4^{2-}]$ pentru sistemul $Fe^{2+}-C_2O_4^{2-}$ şi $Fe^{3+}-C_2O_4^{2-}$. Se poate observa o variaţie liniară cu panta de 59 mV pînă la o concentraţie de 0,15 mol $\cdot$ l^{-1} a anionului oxalic, după care $\varepsilon_{1/2}$ nu mai depinde de concentraţia coordinatului. Rezultă de aici că pînă la o concentraţie de 0,15 mol $\cdot$ l^{-1}. $n-n'=1$, după care $n=n'$. Rezultatele acestea sînt în concordanţă cu alte observaţii experimentale, conform cărora fierul bivalent formează un complex 1:3 cu anionul oxalic, iar fierul trivalent formează un complex 1:2 în concentraţii mici de oxalat şi 1:3 în concentraţii care depăşesc limita de mai sus.

Dacă coordinatul A formează mai mulţi complecşi cu cei doi cationi B^{z+} şi $B^{z'+}$ şi aceştia au stabilităţi apropiate, expresia potenţialului de semiundă se deduce analog cazului reducerii cu formare de amalgam (421) cînd se obţine:

$$\Delta\varepsilon_{1/2}=-\frac{RT}{(z-z')\mathcal{F}}\ln\frac{\sum_0^N\beta_n\cdot a^n}{\sum_0^{N'}\beta_{n'}\cdot a^{n'}}, \qquad (430)$$

de unde:

$$\frac{\psi}{\psi'}=-\exp\left[\frac{(z-z')\mathcal{F}\Delta\varepsilon_{1/2}}{RT}\right]. \qquad (431)$$

Dacă constantele de stabilitate ale unuia din sisteme sînt cunoscute, funcţia ψ corespunzătoare este accesibilă prin calcul şi se poate determina funcţia ψ a celuilalt sistem.

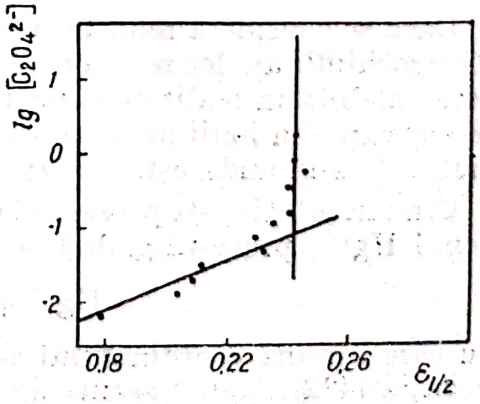


Fig. 3.35. Variaţia potenţialului de semiundă $\varepsilon_{1/2}$ în funcţie de lg $[C_2O_4^{2-}]$ pentru sistemele: $Fe^{2+}-[C_2O_4^{2-}]$ şi $Fe^{3+}-[C_2O_4^{2-}]$.

Calculul constantelor de stabilitate ale acestui sistem se face apoi din funcţia $\psi(a)$ după una din metodele indicate în capitolul 2 în funcţia de valoarea lui $\bar{N}$.

c) *Reducerea ionilor* Hg_2^{2+}, Hg^{2+} *şi a combinaţiilor complexe de mercur.*

Dacă ionul care se reduce este Hg_2^{2+} sau Hg^{2+}, depunerea mercurului metalic pe catodul de mercur exclude procesul de difuziune în interiorul picăturii şi deci ecuaţia undei polarografice va fi determinată numai de difuziunea în soluţie a ionului considerat, la suprafaţa electrodului. În expresia potenţialului de electrod pentru reducerea, de exemplu, a ionului Hg_2^{2+},

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Hg_2^{2+}} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln [Hg_2^{2+}] \tag{432}$$

se va înlocui $[Hg_2^{2+}]_0$ ţinînd seama de condiţia de difuziune:

$$i = \varkappa([Hg_2^{2+}] - [Hg_2^{2+}]_0) = i_d - \varkappa[Hg_2^{2+}]. \tag{433}$$

obţinîndu-se ecuaţia undei polarografice:

$$\varepsilon = \varepsilon_{Hg_2^{2+}} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{i_d - i}{\varkappa}. \tag{434}$$

Potenţialul de semiundă va fi deci:

$$\varepsilon_{1/2} = \varepsilon^0_{Hg_2^{2+}} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{i_d}{2\varkappa}. \tag{435}$$

Din condiţia de difuziune a ionilor Hg_2^{2+} (433) se poate observa cu uşurinţă că raportul $\frac{i_d}{\varkappa} = [Hg_2^{2+}]$ şi deci ecuaţia (435) devine:

$$\varepsilon_{1/2} = \varepsilon_{Hg_2^{2+}} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln [Hg_2^{2+}]. \tag{436}$$

Dacă se consideră reducerea ionilor Hg^{2+}, înainte de a se petrece procesul electrochimic are loc reducerea $Hg^{2+} + Hg \rightarrow Hg_2^{2+}$ şi deci aceeaşi ecuaţie (436) este valabilă în realitate şi pentru acest caz. Se poate observa deci că, indiferent care din ionii mercurului există iniţial în soluţia electrolizată, potenţialul de semiundă este funcţie de concentraţia ionului Hg_2^{2+}.

Cînd în soluţie este prezent şi un coordinat apt de a complexa, de exemplu, ionul Hg^{2+}, procesul global poate fi reprezentat prin:

$$Hg^{2+} + nA \rightleftharpoons Hg\,A_n \rightleftharpoons Hg + nA, \tag{437}$$

în care sarcina coordinatului a fost neglijată pentru a uşura scrierea. Din ecuaţia (432), ţinînd seama de expresia constantei de stabilitate sa complexului $Hg\,A_n$,

$$\beta_n = \frac{[HgA_n]_0}{[Hg^{2+}]_0 a_0^n}, \tag{438}$$

se obţine:

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Hg_2^{2+}} - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{\beta_n \cdot a_0^n}{[Hg\ A_n]_0}. \tag{439}$$

Speciile chimice care iau parte la procesul de difuziune sînt în acest caz $Hg\ A_n$ şi A. Dacă coordinatul A nu se află în exces, ci în cantitatea stoichiometrică necesară complexării complete a ionului Hg^{2+}(ceea ce este posibil datorită stabilităţii mari a complecşilor de mercur) se poate scrie:

$$i = \varkappa_A\ a_0 \tag{440}$$

şi

$$i = \varkappa_{Hg A_n} \cdot ([Hg\ A_n] - [Hg\ A_n]_0). \tag{441}$$

Condiţiile de difuziune (440) şi (441) introduse în expresia potenţialului de electrod (439) conduc la:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{i^2}{i_d - i} \cdot \frac{\varkappa_{Hg A_n}}{\varkappa_A^2} - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \beta_n \tag{442}$$

sau, trecînd la potenţialul de semiundă,

$$\varepsilon_{1/2} = \varepsilon^0 - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{i_d}{2} \cdot \frac{\varkappa_{Hg A_n}}{\varkappa_A^2} - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \beta_n. \tag{443}$$

Asemănător ecuaţiei (435) în (443) prezenţa curentului limită de difuziune arată că $\varepsilon_{1/2}$ depinde de concentraţia în soluţie a complexului $Hg\ A_n$($i_d = \varkappa_{Hg A_n}\ [Hg\ A_n]$). Determinarea constantei β_n din valorile măsurate ale lui $\varepsilon_{1/2}$ necesită cunoaşterea raportului $\frac{\varkappa_{Hg A_n}}{\varkappa_A^2}$ care nu mai poate fi considerat totdeauna egal cu 1. Se poate observa însă că ecuaţiile (442) şi (443) constituie un sistem de două ecuaţii cu două necunoscute: β_n şi $\frac{\varkappa_{Hg A_n}}{\varkappa_A^2}$. Rezolvarea acestui sistem permite calculul constantei β_n.

J. T o m e s [177] a atras atenţia asupra faptului că pentru sistemele în care coordinatul A este un acid sau o bază în sensul definiţiei lui Bronsted, pH-ul soluţiei joacă un rol important, variaţia lui deplasînd valoarea potenţialului de semiundă. Se poate scrie, în acest caz, că A participă la un echilibru acid-bază,

$$A + H^+ \rightleftharpoons HA \tag{444}$$

(sarcina acidului HA sau a bazei A sînt neglijate pentru a uşura scrierea). În mediu acid, la o valoare constantă a pH-ului, concentraţia a_0 din (439) trebuie înlocuită cu:

$$a_0' = a_0 + [HA]_0. \tag{445}$$

Constanta de disociere a acidului poate fi scrisă sub forma:

$$K_a = \frac{a_0[H^+]}{[HA]_0}, \tag{446}$$

de unde, ţinînd seama de (445), rezultă că:

$$a_0 = \frac{K_a \cdot a'}{[H^+] + K_a}. \tag{447}$$

Cu valoarea lui a_0 din (447) introdusă în (438) şi impunînd condiţia de difuziune:

$$i = \varkappa' \cdot a', \tag{448}$$

expresia potenţialului de electrod (432) devine,

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{i^2}{i_a - i} \cdot \frac{\varkappa_{HgA_n}}{\varkappa'^2} \beta_n + \frac{RT}{3\mathcal{F}} \ln \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right). \tag{449}$$

Se poate acum observa cu uşurinţă că pentru o valoare constantă a pH-ului (soluţie tamponată), reprezentînd grafic ε în funcţie de $\lg \frac{i^2}{i_a - i}$, se obţine o dreaptă a cărei pantă va fi egală cu 0,029 V (25°C). Intersecţia acestei drepte cu axa ordonatelor este o funcţie de β_n, K_a, pH, ε^0 şi de raportul $\frac{\varkappa_{HgA_n}}{\varkappa'^2}$.

Trecînd la potenţialul de semiundă, ecuaţia (449) poate fi aranjată şi sub forma:

$$\varepsilon_{1/2} = \varepsilon^0 + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln [H^+] + constant, \tag{450}$$

de unde se deduce că deplasarea lui $\varepsilon_{1/2}$ în funcţie de pH se face după o dreaptă cu panta 0,059 V (la 25°C). Evident variaţia potenţialului de semiundă cu pH-ul soluţiei are loc pînă la o valoare $p\text{H} = p\,K_a + 1$, după care acidul HA este practic complet disociat şi în soluţie nu există decît coordinatul A propriu-zis. Valoarea $p\text{H} = pK + 1$ este deci limita de pH la care trebuie efectuate măsurările. Nu trebuie uitat însă că dacă această valoare a pH-ului este mare, pot apărea perturbări din cauza hidrolizei ionilor de mercur. Se recomandă, din această cauză, să se consulte în prealabil diagrama tip Pourbaix [178] a mercurului.

3.2.3.2. **Constanta de echilibru a reacţiilor acid-bază.** Se va considera că în echilibrul (401) B este ionul de hidrogen, iar A este o bază în sensul teoriei lui Bronsted. Se poate deci scrie:

$$H^+ + A^- \underset{K_2'}{\overset{K_1'}{\rightleftharpoons}} HA \overset{ze}{\rightleftharpoons} \text{Red}, \tag{451}$$

în care acidul format HA şi baza sa conjugată A^- pot fi reduse pe electrodul picător.

În funcţie de valoarea constantei de aciditate

$$K_a = \frac{[A^-]\,[H^+]}{[HA]},$$

va exista un domeniu de pH cuprins aproximativ între $pK_a \pm 1$, în care forma polarogramei va evolua aşa cum se arată în figura 3.36.

Dacă viteza de reacţie $\mathbf{K}_1'$ este foarte mică în raport cu viteza reacţiei electrochimice, totul se petrece ca şi cum în soluţie există două specii reductibile independente şi deci înălţimile celor două unde obţinute sînt proporţionale cu concentraţiile lui A^- şi HA în soluţie. Este deci cazul general prezentat în figura 3.23. În acest caz, constanta K_a poate fi principal calculată cu relaţia:

$$pK_a = \lg \frac{[HA]}{[A^-]} + pH, \tag{452}$$

în care raportul $\frac{[HA]}{[A^-]}$ este egal cu raportul înălţimilor celor două unde polarografice pentru o valoare dată a pH-ului.

Dacă viteza de reacţie $\mathbf{K}_1'$ nu mai este neglijabilă în raport cu viteza reacţiei electrochimice, existenţa curenţilor cinetici împiedică aplicarea relaţiei (452). Constanta K_a poate fi calculată în acest caz printr-o metodă grafică, ca fiind valoarea $pH = pK_a$ care corespunde intersecţiei celor două asimptote pe care le admite curba $\varepsilon_{1/2} - pH$.

Se vor presupune coeficienţii de difuziune ai speciilor HA şi Red ca avînd valori egale şi reacţia electrochimică fiind reversibilă. Lucrînd într-un domeniu de pH în care A^- este practic transformat în HA, expresia potenţialului de electrod poate fi scrisă, dacă se ţine seama de (384), sub forma:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} + \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{[HA]_0}{[Red]} \tag{453}$$

Deoarece echilibrul $A^- + H^+ \rightleftharpoons HA$ este practic deplasat complet spre dreapta, concentraţia $[HA]$ este egală cu concentraţia totală $C = [HA] + [A^-]$, în care $[A^-]$ este practic egală cu zero. Ecuaţia (453) devine deci:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} + \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{C_0}{[Red]_0}. \tag{454}$$

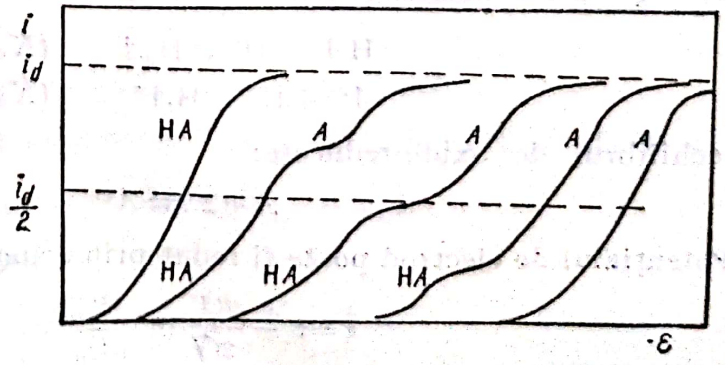


Fig. 3.36. Alura polarogramelor corespunzătoare procesului (451) pentru diferite valori ale pH-ului.

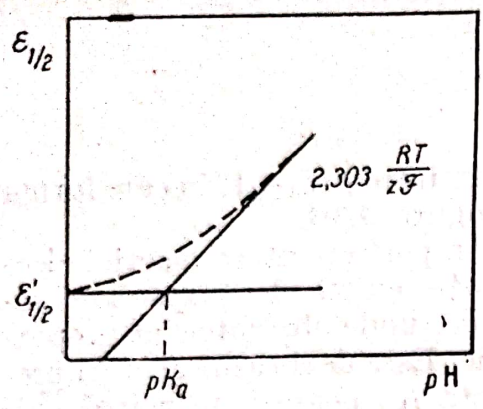


Fig. 3.37. Asimptotele curbei $\varepsilon_{1/2}=\varphi(p\,\mathrm{H})$.

Pentru valori ale pH-ului la care în soluție există atît HA cît și A^- se exprima concentrația $[HA]$ prin:

$$[HA]=\frac{C[H^+]}{K+[H^+]}, \qquad (455)$$

în care $K=\frac{[H^+]}{K_a}$.

Ținînd seama de (453) și (455) se obține:

$$\varepsilon=\varepsilon_{1/2}+\frac{RT}{z\mathcal{F}}\ln\frac{[H^+]}{K+[H^+]}+\frac{TR}{z\mathcal{F}}\ln\frac{C_0}{[Red]}. \qquad (456)$$

Ecuația (456) se poate apoi aranja sub forma:

$$\varepsilon_{1/2}=\varepsilon'_{1/2}-2{,}303\frac{RT}{z\mathcal{F}}p\mathrm{H}-2{,}303\frac{RT}{z\mathcal{F}}\lg(K+[H^+]). \qquad (457)$$

Curba $\varepsilon_{1/2}=\varphi(p\mathrm{H})$ admite, așa cum se arată în figura 3.37, două asimptote:

1) Pentru $[H^+]\to\infty$, $\varepsilon_{1/2}\to\varepsilon'_{1/2}$.

2) Pentru $[H^+]\to 0$, $\varepsilon_{1/2}\to\varepsilon_{1/2}+\frac{RT}{z\mathcal{F}}pK-2{,}303\frac{RT}{z\mathcal{F}}p\mathrm{H}$.

Intersectarea celor două asimptote are loc la $p\mathrm{H}=pK_a$.

Pentru procesele ireversibile, E. L a v i r o n [179] obține o ecuație similară pentru care cele două asimptote vor fi:

1) Pentru $[H^+]\to\infty$, $\varepsilon_{1/2}\to\varepsilon'_{1/2}$.

2) Pentru $[H^+]\to 0$, $\varepsilon'_{1/2}\to\varepsilon'_{1/2}+2{,}303\frac{RT}{\alpha\cdot n_\alpha\mathcal{F}}pK-2{,}303\frac{RT}{\alpha\cdot n_\alpha\mathcal{F}}p\mathrm{H}$.

Semnificația mărimilor α și n au fost date în legătură cu ecuația (390).

Dacă specia A^{2-}, reductibilă pe electrodul picător, poate forma cu ionul de hidrogen doi acizi HA^- și H_2A, se vor considera echilibrele acid-bază:

$$\begin{aligned} HA^-+H^+&\rightleftharpoons H_2A \qquad (K_{a_1})\\ A^{2-}+H^+&\rightleftharpoons HA^- \qquad (K_{a_2}) \end{aligned} \qquad (458)$$

și echilibrul de oxido-reducere:

$$A+2\,e\rightleftharpoons A^{2-} \qquad (459)$$

Potențialul de electrod poate fi redat prin ecuația lui Nernst:

$$\varepsilon=\varepsilon-\frac{RT}{2\mathcal{F}}\ln\frac{[A^{2-}]_0}{[A]_0}. \qquad (460)$$

Concentrația la echilibru a formei reduse A^{2-} la suprafața electrodului poate fi exprimată în funcție de concentrația sa totală $C_0=[H_2A]_0+[HA^-]_0+[A^{2-}]_0$, și de concentrația ionilor de hidrogen:

$$[A^{2-}]_0=C_0\left[\frac{[H^+]^2+K_{a_1}[H^+]+K_{a_1}\cdot K_{a_2}}{K_{a_1}\cdot K_{a_2}}\right], \tag{461}$$

în care K_{a_1} și K_{a_2} sînt constantele de aciditate corespunzătoare echilibrelor (458), iar $[H^+]=[H^+]_0$ deoarece concentrația ionilor de hidrogen este în exces față de concentrația C_0.

Din (460) și (461) rezultă:

$$\varepsilon=\varepsilon^0-\frac{RT}{2\mathcal{F}}\ln\frac{C_0}{[A]_0}+\frac{RT}{2\mathcal{F}}\ln\frac{[H^+]^2+K_{a_1}[H^+]+K_{a_1}\cdot K_{a_2}}{K_{a_1}\cdot K_{a_2}}. \tag{462}$$

Considerînd coeficienți de difuziune ai formelor oxidate și reduse ca fiind egali și concentrația formei reduse egală cu zero în interiorul soluției, condițiile de difuziune pot fi scrise sub forma:

$$i=\chi[A^{2-}]_0$$

și (463)

$$i=\chi([A]-[A]_0).$$

Cu aceste două condiții expresia potențialului ε devine:

$$\varepsilon=\varepsilon^0-\frac{RT}{2\mathcal{F}}\ln\frac{i}{i_d-i}+\frac{RT}{2\mathcal{F}}\ln\frac{[H^+]^2+K_{a_1}[H^+]+K_{a_1}\cdot K_{a_2}}{K_{a_1}\cdot K_{a_2}}. \tag{464}$$

Trecînd acum la potențialul de semiundă:

$$\varepsilon_{1/2}=\varepsilon^0-\frac{RT}{2\mathcal{F}}\ln K_{a_1}\cdot K_{a_2}+\frac{RT}{2\mathcal{F}}\ln([H^+]^2+K_{a_1}[H^+]+K_{a_1}\cdot K_{a_2}). \tag{465}$$

Analizînd cu atenție această relație se poate observa că:

— pentru $K_{a_1}\gg K_{a_2}$, în mediu acid cînd $[H^+]^2\gg(K_{a_1}[H^+]+K_{a_1}\cdot K_{a_2})$, din (465) rezultă:

$$\varepsilon_{1/2}=\varepsilon^{0\prime}-0{,}059\ p\mathrm{H}\ (\text{la } 25^\circ\mathrm{C}); \tag{466}$$

— pe măsură ce pH-ul crește se realizează condiția $[H^+]^2\ll K_{a_1}[H^+]\gg K_{a_1}\cdot K_{a_2}$ și deci (465) devine:

$$\varepsilon_{1/2}=\varepsilon^{0\prime}-0{,}0295\ p\mathrm{H}-0{,}0295\ pK_{a_1}; \tag{467}$$

—pentru valori mari ale pH-ului, $K_{a_1}\cdot K_{a_2}\gg K_{a_1}[H^+]+[H^+]^2$ și deci:

$$\varepsilon_{1/2}=\varepsilon^0-0{,}295\ (pK_{a_1}+pK_{a_2}). \tag{468}$$

În ecuațiile (466), (467) și (468),

$$\varepsilon^{0\prime}=\varepsilon^0-\frac{RT}{2\mathcal{F}}\ln K_{a_1}\cdot K_{a_2}.$$

Scanned with OKEN Scanner

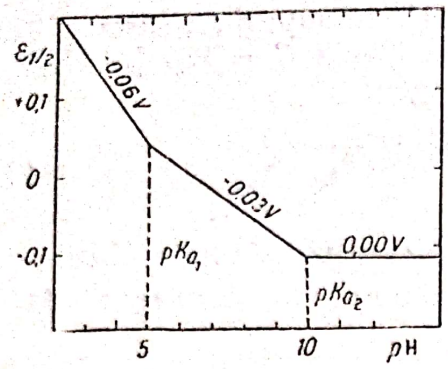


Fig. 3.38. Variaţia potenţialului de semiundă în funcţie de pH pentru un sistem în care $K_{a_1} \gg K_{a_2}$.

Dacă se reprezintă deci pe un grafic $\varepsilon_{1/2}$ în funcţie de pH, pentru un sistem în care $K_{a_1} \gg K_{a_2}$, se obţin trei segmente de dreaptă aşa cum se arată în figura 3.38. Este uşor de dedus că în punctul de intersecţie al segmentelor corespunzătoare ecuaţiilor (466) şi (467) se poate scrie:

$$\varepsilon^{0'} - 0{,}059\ p\mathrm{H} = \varepsilon^{0'} - 0{,}0295\ p\mathrm{H} - 0{,}0295\ pK_{a_1},$$

de unde:

$$p\mathrm{H}_1 = pK_{a_1}.$$

În mod analog, pentru intersecţia dreptelor (467) şi (468) este valabilă relaţia:

$$\varepsilon^{0'} - 0{,}0295\ p\mathrm{H} - 0{,}0295\ pK_{a_1} = \varepsilon^{0'} - 0{,}0295\ pK_{a_1} - 0{,}0295\ pK_{a_2},$$

de unde:

$$p\mathrm{H}_2 = pK_{a_2}.$$

Constantele de aciditate K_{a_1} şi K_{a_2} pot fi astfel determinate pe cale grafică din variaţia potenţialului de semiundă în funcţie de pH—ul soluţiei.

Metoda descrisă mai sus nu poate fi folosită în cazul acizilor cu constante de disociere apropiate ca valoare. În acest caz, variaţia $\varepsilon_{1/2}$ în funcţie de pH este o curbă continuă. De asemenea, cînd atît forma oxidată cît şi cea redusă participă la echilibre acid-bază, aplicarea metodei polarografice conduce la rezultate greu de interpretat [180].

3.2.3.3. **Oxidarea anodică a mercurului.** Toate discuţiile purtate în paragrafele anterioare s-au referit la procese de reducere pe electrodul picător de mercur. Dacă potenţialul electrodului picător este adus la valori pozitive, mercurul se va oxida cu formare de ioni Hg_2^{2+} şi Hg^{2+}. Deoarece constanta echilibrului, $Hg + Hg^{2+} \rightleftarrows Hg_2^{2}$, are valoarea $10^{2,2}$, în soluţie vor exista practic numai ionii Hg_2^{2+}. Dacă oxidarea anodică a mercurului se face în soluţii care conţin agenţi de complexare, vor predomina ionii Hg^{2+} deoarece aceştia au tendinţă mai pronunţată decît ionii Hg_2^{2+} de a forma complecşi.

Se poate aprecia deci că, în lipsa agenţilor de complexare, potenţialul electrodului picător de mercur este exprimat prin ecuaţia (432), în timp ce în prezenţa acestora, de cele mai multe ori este valabilă ecuaţia:

$$\varepsilon = \varepsilon^{0}_{Hg^{2+}} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln [Hg^{2+}]_0. \qquad (469)$$

Considerînd oxidarea anodică a mercurului în absenţa agenţilor de complexare, condiţia de difuziune va fi:

$$-i = \chi([Hg_2^{2+}]_0 - [Hg_2^{2+}]), \qquad (470)$$

iar cum în interiorul soluţiei $[Hg_2^{2+}] = 0$,

$$-i = \chi[Hg_2^{2+}]_0. \qquad (471)$$

Din ecuaţia (432) şi condiţia (471) rezultă:

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Hg_2^{2+}} - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{i}{\varkappa} . \tag{472}$$

Deşi variaţia curentului i în funcţie de potenţialul de electrod are loc după o exponenţială, nu se poate totuşi atinge curentul limită de difuziune, deoarece forma redusă nu se poate epuiza, ea fiind însuşi materialul electrodului, adică mercurul.

Formarea de complecşi ai mercurului. Dacă dizolvarea anodică a mercurului are loc în prezenţa unui coordinat A, susceptibil a complexa ionii Hg^{2+}, se obţin curbe anodice a căror ecuaţie este dedusă din (469). Înlocuind în această ecuaţie concentraţia $[Hg^{2+}]_0$, ţinînd seama de constanta de stabilitate β_n a complexului Hg A_n care se formează, se obţine:

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Hg^{2+}} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{[Hg\,A_n]_0}{\beta_n \cdot a_0^n} . \tag{473}$$

La procesul de difuziune participă în acest caz, atît coordinatul care este consumat la suprafaţa electrodului pentru a forma complexul HgA_n, cît şi complexul format, însuşi. Difuziunea acestuia din urmă se face spre interiorul soluţiei, unde concentraţia sa este egală cu zero. Condiţiile de difuziune vor fi deci:

$$-i = \varkappa_A (a - a_0) = I_d - \varkappa_A \cdot a_0. \tag{474}$$

şi

$$-i = \varkappa_{HgA_n} \cdot [Hg\,A_n]. \tag{475}$$

Cu ajutorul acestora ecuaţia (469) se transformă în,

$$\varepsilon_0 = \varepsilon^0_{Hg^{2+}} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{\chi_A^n}{\chi_{HgA_n}} \cdot \frac{-i}{(i - I_d) \cdot \beta_n} . \tag{476}$$

În deducerea ecuaţiei undei anodice (476) a fost neglijată difuziunea ionilor de mercur care nu mai sînt complexaţi din lipsa unei cantităţi suficiente de coordinat după diminuarea concentraţiei acestuia.

Ecuaţia (476) indică faptul că pentru $i \to 0$, $\varepsilon \to -\infty$ (fig. 3.39), iar pentru $i \to I_d$, $\varepsilon \to +\infty$

Trecînd la potenţialul de semiundă, din (476) se obţine:

$$\varepsilon_{1/2} = \varepsilon^0_{Hg^{2+}} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{\chi_A^n}{\chi_{HgA_n}} \cdot \frac{1}{\left(-\frac{I_d}{2}\right)^n \cdot \beta_n} . \tag{477}$$

Deoarece,

$$-I_d = \varkappa_A \cdot a, \tag{478}$$

$$\varkappa_A = \frac{0{,}627}{\frac{n}{2}} \cdot \mathcal{F} \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \tag{479}$$

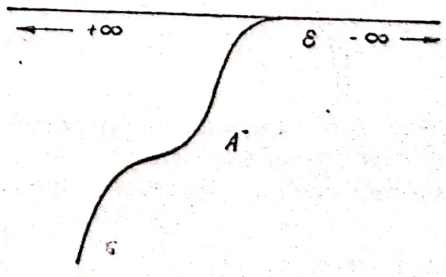


Fig. 3.39. Alura schematică a undei anodice a coordinatului A.

şi

$$\varkappa_{HgA_n}=0{,}627\cdot 2\,F\cdot D^{1/2}\cdot m^{2/3}\cdot t^{1/6}, \tag{480}$$

ecuaţia (477) poate fi scrisă şi sub forma:

$$\varepsilon_{1/2}=\varepsilon^0_{Hg^{2+}}+\frac{RT}{2\mathcal{F}}\ln\frac{D'^{1/2}}{D^{1/2}}\cdot\frac{2^{n-1}}{n\cdot\beta_n\cdot a^{n-1}}. \tag{481}$$

Deci şi în cazul oxidării anodice a mercurului, potenţialul de semiundă depinde de concentraţia coordinatului şi de stabilitatea complexului format ca şi pentru reducerea catodică. Se observă însă din ecuaţia (481) că dacă complexul este de forma HgA şi deci $n=1$, $\varepsilon_{1/2}$ nu mai depinde de concentraţia coordinatului. Ecuaţia (481) permite determinarea constantei de stabilitate β_n, cu excepţia cazului complecşilor cu raportul de combinare ion central-coordinat de 1 : 1, care nu pot fi studiaţi pe această cale.

Formarea de săruri de mercur greu solubile. Dacă dizolvarea anodică a mercurului se face în prezenţa unui anion care formează cu ionii mercurului o sare greu solubilă, curba $i=\varphi(\varepsilon)$ prezintă o undă anodică ca şi în cazul formării de complecşi (fig. 3.40 curba *2*). Dintre cei doi ioni ai mercurului ionul Hg_2^{2+} formează în special, numeroase săruri greu solubile. Prin formarea acestora, echilibrul de electrod se deplasează în sensul formării de noi cantităţi de ioni mercuroşi şi, ca atare, curentul anodic creşte. Curentul limită poate fi antins în acest caz dacă întreaga cantitate de anioni care difuzează spre electrod sînt angajaţi în sarea greu solubilă formată la suprafaţa electrodului. Evident, în astfel de condiţii, concentraţia ionilor Hg_2^{2+} este dirijată la suprafaţa electrodului de valoarea produsului de solubilitate al sării greu solubile:

$$L=[Hg^{2+}]\,[X^-]^2. \tag{482}$$

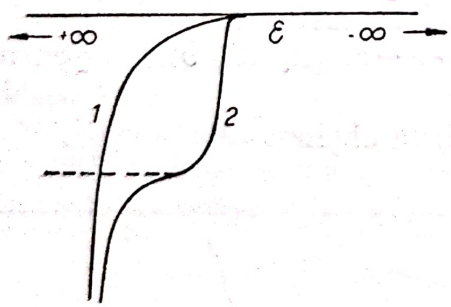


Fig. 3.40. Dizolvarea anodică a mercurului.

1 — unda anodică a dizolvării mercurului; $i=\varkappa\cdot e^{\frac{(\varepsilon-\varepsilon^0)\cdot 2\mathcal{F}}{RT}}$

2 — unda anodică a dizolvării mercurului în prezenţa unui anion care formează o sare greu solubilă cu mercurul.

În ecuaţia (469) se va înlocui deci concentraţia $[Hg_2^{2+}]_0$, ţinînd seama de (482) şi se obţine:

$$\varepsilon=\varepsilon^0_{Hg_2^{2+}}+\frac{RT}{2\mathcal{F}}\ln L-\frac{RT}{\mathcal{F}}\ln[X^-]_0, \tag{483}$$

sau

$$\varepsilon=\varepsilon^{0\prime}-\frac{RT}{\mathcal{F}}\ln[X^-]_0, \tag{484}$$

care reprezintă, de fapt, ecuaţia potenţialului uni electrod de speţa a doua. Dacă produsul de solubilitate L este suficient de mic încît concentraţia ionilor de Hg_2^{2+} să poată fi neglijată, difuziunea acestor ioni poate fi de asemenea neglijată. Singurul ion care difuzează

este deci în acest caz anionul care formează sarea greu solubilă şi deci condiţia de difuziune poate fi scrisă:

$$-i = \varkappa_X ([X^-] - [X^-]_0) = -I_d - \chi_X [X^-]_0. \tag{485}$$

Cu condiţia (485) ecuaţia (484) devine:

$$\varepsilon = \varepsilon^{0'} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{i - I_d}{\varkappa_X} \tag{486}$$

şi reprezintă ecuaţia undei anodice a anionului X^-. Se poate observa că pentru $i=0$, cînd ecuaţia (486) devine:

$$\varepsilon = \varepsilon^{0'} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{-I_d}{\varkappa_X}, \tag{487}$$

şi, ţinînd seama de (485),

$$\varepsilon = \varepsilon^{0'} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln [X^-]; \tag{488}$$

potenţial ε este determinat de concentraţia ionului Hg_2^{2+} corespunzătoare produsului de solubilitate al sării Hg_2X_2. Acest potenţial va depinde, evident, de concentraţia anionului X^- în soluţie. Se mai poate observa din ecuaţia (486) că pentru $i=I_d$, $\varepsilon \to +\infty$. În prezenţa anionului X^-, potenţialul de electrod nu mai tinde către $-\infty$ cînd $i=0$, aşa cum se întîmpla în cazul undei anodice a mercurului în absenţa agenţilor de complexare sau precipitare.

Trecînd acum la potenţialul de semiundă, se poate scrie:

$$\varepsilon_{1/2} = \varepsilon^{0'} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{-I_d}{2\varkappa_X} = \varepsilon^{0'} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{[X^-]}{2}. \tag{489}$$

Potenţialul de semiundă depinde deci în acest caz de concentraţia în soluţie a anionului X^- dar el nu depinde de constantele capilarei. A. V l c e k [181] a atras atenţia asupra faptului că la concentraţii mai mari de 10^{-3} mol $\cdot$ l^{-1} ale anionului X^- se produc adesea fenomene de adsorbţie a sării greu solubile pe electrodul picător, fenomene care fac dificilă obţinerea unei unde anodice normale.

Ecuaţia (489) permite determinarea valorii $\varepsilon^{0'}$ şi deci a produsului de solubilitate L al sării Hg_2X_2, deoarece $\varepsilon^{0'} = \varepsilon^0_{Hg_2^{2+}} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln L$ [v. trecerea de la ecuaţia (483) la ecuaţia (484)].

Formarea altor săruri greu solubile. Metoda polarografică poate fi folosită şi pentru determinarea produsului de solubilitate al altor săruri greu solubile decît ale mercurului. Astfel, dacă electrodul picător este constituit dintr-un amalgam, potenţialul acestuia se exprimă prin:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{[M]_0}{[M^{z+}]_0}, \tag{490}$$

în care $[M]_0$ este concentrația în amalgam a metalului considerat M, la suprafața electrodului, iar $[M^{z+}]_0$ concentrația ionilor acestui metal la suprafața electrodului în soluție.

Dacă în soluția celulei este prezent anionul X^- care formează o sare greu solubilă cu M^{z+} și concentrația sa este suficient de mare pentru a putea scrie că $[X^-]_0=[X^-]$, singura particulă care participă la un proces de difuziune este metalul M în amalgam. Condiția de difuziune va fi deci:

$$-i=\varkappa([M]-[M]_0)=I_d-\varkappa[M]_0. \tag{491}$$

Cu această condiție și înlocuind concentrația ionului $[M^{z+}]_0$, ținînd seama de expresia produsului de solubilitate L al sării MX_Z care se formează, ecuația (490) devine:

$$\varepsilon=\varepsilon^0-\frac{RT}{z\mathcal{F}}\ln\frac{i-I_d}{\varkappa}+\frac{RT}{z\mathcal{F}}\ln\frac{L}{[X^-]^z}. \tag{492}$$

Urmînd un raționament analog cazului precedent și trecînd la potențialul de semiundă se poate determina produsul de solubilitate al sării MX_z din valorile $\varepsilon_{1/2}$ măsurate pentru diferite concentrații ale anionului X^- în soluție.

3.2.4. DETERMINAREA EXPERIMENTALĂ A CURBELOR $i=\varphi(\varepsilon)$

3.2.4.1. Aparatura și tehnica de lucru. Se vor expune pe scurt principiile de bază ale determinării experimentale a curbelor $i=\varphi(\varepsilon)$ și, legat de aceasta, unele date privind posibilitățile actuale ale aparaturii de laborator în domeniul polarografiei.

Montajul electric de principiu al polarografiei este reprezentat în figura 3.41. În acest montaj C este celula de electroliză în care sînt introduși doi electrozi c și r, S este o sursă de curent electric care poate fi reglată o valoare anumită, G un galvanometru măsurînd intensitatea curentului care traversează celula C și V un milivoltmetru electronic măsurînd tensiunea aplicată între cei doi electrozi ai celulei. Considerînd electrodul c ca *electrod cu potențial controlat* și r ca *electrod de referință* (potențial constant), tensiunea ε_0 aplicată cu ajutorul sursei S va fi:

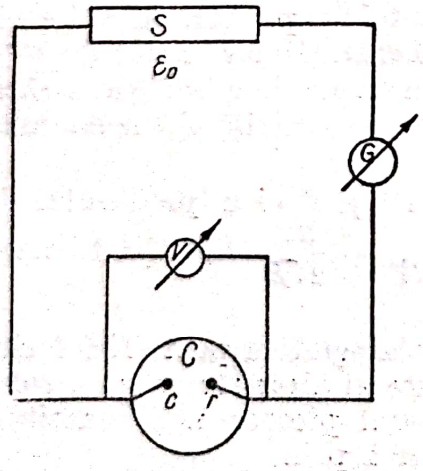


Fig. 3.41. Montajul electric de principiu al metodei polarografice.

$$\mathcal{E}_0=\varepsilon_c-\varepsilon_r-R\cdot i, \tag{493}$$

în care R este rezistența electrică a celulei și i curentul care traversează celula. Dacă curentul de electroliză este de intensitate foarte mică $R\cdot i$ poate fi neglijată și deci:

$$\varepsilon_0=\mathcal{E}_c+\varepsilon_r. \tag{494}$$

Instrumentele de măsură ale montajului din figura 3.41 sau posibilitatea de a măsura intensitatea i a curentului de electroliză la fiecare valoare a potențialului ε_c impusă electrodului c.

Dacă curentul de electroliză i are valori mai mari apar două inconveniente: *a*) căderea ohmică $R \cdot i$ nu mai este neglijabilă și *b*) electrodul de referință r poate fi deteriorat de trecerea curentului i. (Electrozii de referință nu suportă, în general, curenți mai mari de cîteva zecimi de microamper). În astfel de cazuri este necesar să se separe circuitul de aplicare al tensiunii de circuitul de măsură a potențialului electrodului c. În acest scop se folosește montajul cu trei electrozi din figura 3.42.

Curentul generat de sursa S este aplicat electrozilor c și a, electrodul a purtînd numele de *electrod auxiliar* (de cele mai multe ori acest electrod este construit dintr-o masă de mercur cu o suprafață mare, dispusă pe fundul celulei de electroliză). Acesta constituie *circuitul de aplicare* și el include galvanometrul G. Potențialul electrodului c este acum măsurat în raport cu electrodul de referință r, într-un *circuit de măsură* care include milivoltmetrul electronic V sau o punte potențiometrică. Această măsurare fiind statopotențiometrică ($i=0$), căderea ohmică $R \cdot i=0$ și deci potențialul electrodului controlat va fi calculat cu relația (494). Pentru circuitul de aplicare se poate scrie:

$$\varepsilon_c = \mathcal{U} + \varepsilon_a + R \cdot i, \qquad (495)$$

R fiind rezistența între electrozii c și a. Termenii ε_a și $R \cdot i$ putînd varia, pentru a menține la o valoare constantă $\mathcal{E}_0$ și deci ε_c se va acționa asupra tensiunii de ieșire $\mathcal{U}$ a sursei S.

Pentru ambele montaje este vorba deci de o reglare corespunzătoare scopului urmărit ($\varepsilon_c = constant$) a mărimilor $\mathcal{U}$ și $\mathcal{E}_0$. Această relgare se face fie manual, fie automat. Reglarea automată se face cu aparatele numite *potențiostate* și care pot fi de mai multe feluri.

Potențiostat electromecanic (fig. 3.43). Un instrument sensibil, de exemplu un galvanometru sau un amplificator electronic AE, detectează orice dife-

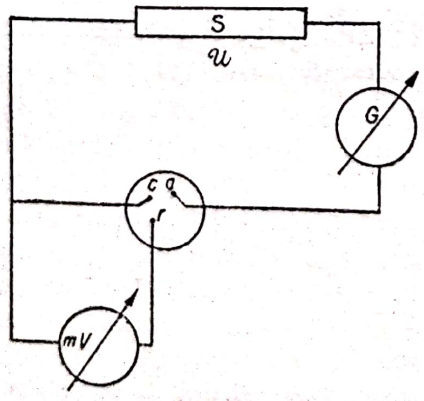


Fig. 3.42. Montaj polarografic cu trei electrozi.

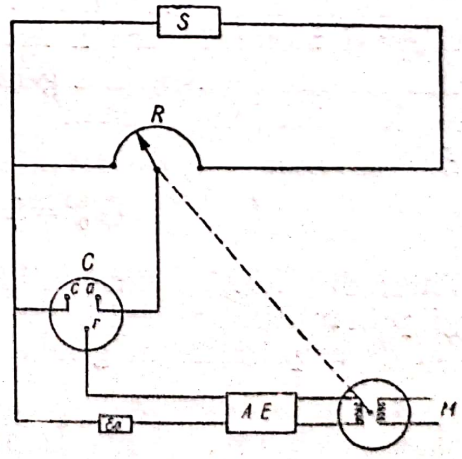


Fig. 3.43. Schema de principiu a potențiostatului electromecanic.

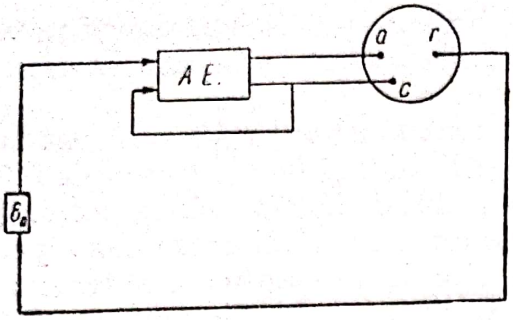


Fig. 3.44. Schema de principiu a potenţiostatului electronic.

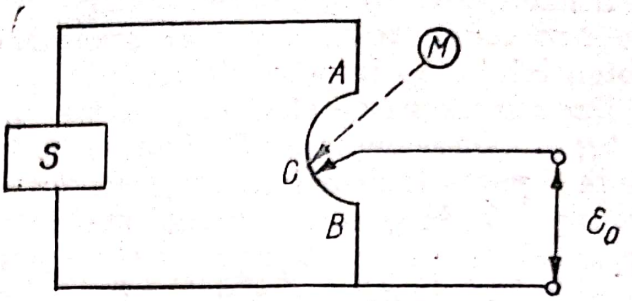


Fig. 3.45. Schema de principiu a generatorului electromecanic de tensiune liniară.

renţă dintre potenţialul electrodului controlat şi o tensiune de referinţă $\mathscr{E}_0$ numită şi *semnal de eroare*. Acest instrument sensibil comandă simultan un motor difazat M, care se roteşte într-un sens sau altul, urmînd faza dezechilibrului şi acţionează un dispozitiv de compensare a erorii R (un reostat, un potenţiometru etc.). Dezavantajul potenţiostatelor electromecanice este timpul de răspuns relativ mare din cauza inerţiei dispozitivului mecanic.

Potenţiostat electronic (fig. 3.44). Un amplificator electronic la curent continuu sau alternativ, comandă direct un generator de curent. Compensarea fluctuaţiilor potenţialului electrodului controlat faţă de o *tensiune de control* $\mathscr{E}_0$ se face deci în întregime pe cale electronică.

În cele de mai sus, s-a presupus tensiunea impusă ca fiind constantă. În majoritatea aplicaţiilor însă este necesar ca această tensiune să varieze în mod liniar în raport cu timpul, cu o viteză uşor de modificat. În acest scop sînt utilizate *generatoarele de tensiune liniară*. În figura 3.45 este schematizat un generator electromecanic de tensiune liniară. Motorul sincron M antrenează prin intermediul unui reductor de viteză, cursorul c al potenţiometrului AB. Din tensiunea debitată de sursa S, montajul scoate la ieşire tensiunea $\mathscr{E}_0$ care variază liniar în raport cu timpul. Viteza variaţiei liniare a acestei tensiuni poate fi schimbată prin transformarea sistemului de reducţie, deci a vitezei de antrenare a cursorului c. În acelaşi scop poate fi schimbat însuşi motorul sincron M.

Sînt folosite de asemenea generatoare electronice (fig. 3.46), cărora aplicîndu-le o tensiune constantă ε la intrare, tensiunea de ieşire $\mathscr{E}_0$ este de forma:

$$\mathscr{E}_0 = \mathfrak{K} \int \varepsilon \cdot dt = \mathfrak{K} \ \varepsilon \cdot t.$$

Viteza de variaţie a tensiunii în timp poate fi deci reglată în limite foarte largi, prin modificarea lui $\mathfrak{K}$ sau a lui ε. $\mathfrak{K}$ este o caracteristică proprie circuitului de amplificare al generatorului electronic.

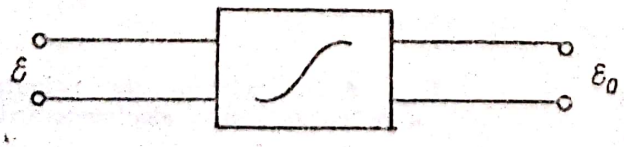


Fig. 3.46. Schema de principiu a generatorului electronic de tensiune liniară.

Scanned with OKEN Scanner

Trasarea și înregistrarea polarogramelor. În cazul utilizării polarografiei cu scopul efectuării unei analize se folosesc aparate care înregistrează automat variația intensității curentului, în funcție de tensiunea aplicată, numite polarografe. Înregistrarea se face în două moduri: mecanic sau fotografic.

În înregistrarea mecanică, hîrtia de înregistrare se derulează cu o viteză constantă, în timp ce o peniță alunecă pe suprafața hîrtiei pe o direcție perpendiculară pe direcția de derulare. Penița este pusă în mișcare de un dispozitiv mecanic acționat de curentul i care străbate celula, prin intermediul unui motor sincron. Evident, curentul i este în prealabil amplificat. Deplasarea peniței este deci proporțională cu valoarea curentului i.

Deoarece atît viteza de derulare a hîrtiei cît și viteza de variație a tensiunii aplicate sînt constante, abscisa pe diagrama înregistrată de peniță reprezintă variația tensiunii aplicate. Curba obținută este deci $i=\varphi(\varepsilon)$. Dacă ε este menținut constant se obține curba $i=\varphi(t)$.

În înregistrarea fotografică, acul galvanometrului acționat de curentul i este prevăzut cu o oglindă care trimite un spot luminos, punctiform, pe o hîrtie fotografică care se derulează cu o viteză proporțională cu viteza tensiunii aplicate. Înregistrarea fotografică este mai precisă deoarece lipsesc erorile atașate inerției sistemului de acționare mecanică a peniței din înregistrarea mecanică.

Sînt fabricate astăzi numeroase polarografe și potențiostate cu performanțe care se îmbunătățesc în permanență. Aceste performanțe, cît și modul de lucru sînt descrise amănunțit în instrucțiunile fiecărui aparat. În cele ce urmează se va descrie în mod sumar, pentru exemplificare, potențiostatul tip P.R.T. 20-2, fabricat de firma franceză Tacussel. Acest potențiostat, ca și multe altele, fiind prevăzute cu un dispozitiv care permite variația tensiunii ε cu o viteză constantă și reglabilă, poate funcționa prin cuplare cu un înregistrator $i-\varepsilon$ ca orice polarograf obișnuit.

Potențiostatul P.R.T. 20-2 este un generator de curent continuu, a cărui tensiune de ieșire este comandată printr-un proces de reglare în așa fel încît să mențină constantă tensiunea aplicată între cele două extremități ale circuitului de utilizare, sau între una din aceste extremități și un punct intermediar al circuitului, El este echipat cu un amplificator simetric prevăzut cu un etaj de ieșire transistorizat, convertizor de impedanță. Acest amplificator este astfel construit încît constanta de timp a aparatului este de ordinul a cîteva microsecunde, iar polaritatea electrozilor și sensul de trecere al curentului de ieșire să se poată inversa în cursul operațiilor. Schimbarea de sens se face fără modificarea legăturilor exterioare aparatului și fără comutări suplimentare. Aceste caracteristici fac posibile diferite operațiuni programate anticipat și constituie un avantaj atît în trasarea manuală cît și în cea automată a curbelor $i=\varphi(\varepsilon)$. Tensiunea în circuitul de ieșire este independentă de variațiile tensiunii sectorului, aparatul fiind prevăzut cu un stabilizator electronic al tensiunilor de alimentare. Puterea maximă este de 30 W.

Scanned with OKEN Scanner

Valorile limită ale curentului pentru care reglarea este asigurată sînt date în tabelul următor, în funcţie de tensiunea de ieşire.

Tensiunea de ieşire	*Curent maxim*
0 la 10 V	2 A
10 la 15 V	2 A
15 la 18 V	1,5 A
18 la 20 V	1 A

Limitele tensiunii de ieşire, viteza de variaţie a acestei tensiuni în timp şi sensul de trecere al curentului pot fi impuse potenţiostatului cu ajutorul unui pilot automat. Pilotul poate de asemenea inversa sensul curentului după parcurgerea gamei de tensiuni impuse la una din extremităţile acesteia sau la ambele extremităţi. Inversarea se poate face o dată sau de mai multe ori, în mod automat. Inversarea se poate face de asemenea manual, în orice moment al funcţionării aparatului şi deci la orice valoare de tensiune cuprinsă în gama utilizată.

Tensiunea aplicată între electrodul cu potenţial controlat (de exemplu, electrodul picător de mercur) şi electrodul auxiliar, sau între electrodul cu potenţial controlat şi electrodul de referinţă este măsurată cu ajutorul unui milivoltmetru electronic prevăzut cu mai multe domenii de măsură. Firma Tacussel livrează mai multe tipuri de milivoltmetre ale căror performanţe sînt date în tabela 3.8. Milivoltmetrele fabricate de alte firme au performanţe asemănătoare.

Tabela 3.8

Caracteristicile diferitelor tipuri de milivoltmetre T a c u s s e l

Tipul	Gama de măsură fără decalor (mV)	Precizia (mV)	Decalor (mV)	Precizia decalorului	Gama totală cu decalor mV)
S 6 L: S 6 S S 60 AS S 60 AS/R	15/0/150 50/0/500 150/0/1 500 500/0/5 000	±1 ±3 ±10 ±30	23×150	±0,1 % ±0,5 mV	0/±8 600
S 70 AS S 70 AS/R	1,5/0/15 5/0/50 15/0/150 50/0/500 150/0/1 500 500/0/5 000	±0,1 ±0,3 ±1 ±3 ±10 ±30	23×150	±0,1 % 0,5 mV	0/±8 600
S 6 Rz-2	−125/0/+125 −250/0/+250 −500/0/+500 −1 250/0/+1 250 −2 500/0/+2 500 −5 000/0/+5 000	±1 ±1,5 ±3 ±8 ±15 ±30	−5 V 0 −2,5 +2,5 V 0+5 V	±10 mV	−10/0/+10V

O serie de caracteristici comune ale potenţiostatelor Tacussel, tipurile P.R.T. şi P.I.T., vor fi enumerate în cele ce urmează. Aceste caracteristici sînt asemănătoare şi altor tipuri de potenţiometre fabricate în diferite ţări şi deci permit o imagine generală asupra performanţelor aparaturii adecvate polarografiei la ora actuală.

— Tensiunea de lucru este reglată de la —5 la +5 V cu ajutorul unui potenţiometru helicoidal de 10 ture, încorporat în cutia aparatului. Acest potenţiometru poate fi acţionat atît manual, cît şi cu ajutorul unui motor electric auxiliar (tip Synchrovolt), care se fixează cu uşurinţă la aparat.

— Ataşarea la potenţiostat a unui dispozitiv de pilotare exterior se face cu uşurinţă, prin branşarea acestuia la o priză specială. Pilotul poate realiza un program de variaţie a tensiunii de lucru determinată în funcţie de timp sau în general de o variabilă oarecare tradusă într-o mărime electrică Legarea directă a punctului rece al sursei de semnal exterior la masa potenţiostatului elimină riscul semnalelor parazite de înaltă frecvenţă. Amplitudinea maximă a semnului de comandă este ± 10 V.

— Preciza de reglare a tensiunii este de $\pm 0{,}5$ mV. Această precizie se realizează numai dacă variaţiile tensiunii sectorului de alimentare a aparatului nu depăşesc $\pm 15\%$. Aparatele prevăzute cu un dispozitiv special „zerostat" permit o precizie de ± 50 μV.

— Impedanţa de intrare a amplificatorului este de ordinul de mărime 10^6 MΩ.

— Aparatul este prevăzut cu un voltmetru încorporat, cu zero la mijlocul scalei, indicînd tensiunea de ieşire. Un ampermetru, de asemenea încorporat, cu zero la mijlocul scalei, indică intensitatea în circuitul de ieşire. Un ampermetru şi un milivoltmetru electronic pot fi de asemenea cuplate la prize speciale ale aparatului. Acestea permit măsurarea cu precizie a tensiunii şi a intensităţii curentului de ieşire.

— Un circuit de corecţie permite adaptarea răspunsului în frecvenţă al potenţiostatului la caracteristicile sistemului electrochimic studiat şi evitarea apariţiei de oscilaţii parazite cînd capacitatea stratului dublu electrochimic are o valoare mare. Condiţiile care trebuie îndeplinite pentru ca un sistem închis, format dintr-o celulă electrochimică şi un potenţiostat să fie stabil, au fost descrise pe larg în diferite publicaţii [182] [183].

— Intensitatea curentului care străbate celula între electrodul cu potenţial controlat şi electrodul auxiliar este măsurat cu ajutorul unui amplificator electronic cu răspuns logaritmic. Sînt fabricate, de asemenea, diferite tipuri de amplificatoare electronice destinate a amplifica şi măsura curenţi a căror intensitate este cuprinsă între:

—1 μA la 1 A pentru tipul Logalex 1 A;
—1 μA la 3 A pentru tipul Logalex 3 A;
—1 μA la 10 A pentru tipul Logalex 10 A.

Instalaţiei de bază format din potenţiostat, milivoltmetru electronic, amplificator şi pilot i se poate ataşa încă alte aparate speciale, ca: înregis-

Scanned with OKEN Scanner

trator, integrator, osciloscop, dispozitiv de comandă de la distanţă etc. Toate acestea sînt confecţionate în carcase metalice de dimensiuni standard, putînd fi grupate pe un stativ special după utilitate.

3.2.4.2. **Aspecte de ordin practic ale polarografiei.** a) *Eliminarea oxigenului.* Soluţiile preparate în prezenţa aerului conţin întotdeauna oxigen dizolvat. Oxigenul prezintă două unde de reducere corespunzătoare reacţiilor:

$$\text{I} \qquad O_2 + 2\,e + 2\,H^+ \rightleftarrows H_2O_2$$

şi

$$\text{II} \quad H_2O_2 + 2\,e + 2\,H^+ \rightleftarrows 2\,H_2O.$$

Aceste două unde acoperă gama de potenţiale negative obişnuită, aşa cum se poate vedea în figura 3.47. Rezultă de aici necesitatea eliminării oxigenului din soluţiile studiate prin metoda polarografică. Eliminarea oxigenului se face prin barbotare în soluţia celulei a unui gaz inert (N_2 sau H_2). Deoarece barbotarea gazului inert poate antrena vaporii solventului, ceea ce duce la o micşorare a volumului soluţiei în celulă, este necesară saturarea gazului cu vaporii soluţiei prin trecerea acestuia, înainte de intrarea în celulă, printr-un barbotor care conţine aceeaşi soluţie ca aceea de analizat. Adesea, în polarografia analitică se adaugă soluţiei adusă la $p\text{H} \simeq 6$ o cantitate de sulfit de sodiu care elimină oxigenul dizolvat. Acest procedeu nu este indicat în cazul utilizării metodei polarografice la studiul echilibrelor chimice.

b) *Căderea ohmică.* Dacă măsurarea potenţialului electrodului controlat se face direct în circuitul de aplicare (celulă cu doi electrozi), valoarea măsurată este totdeauna mai mică cu $R \cdot i$, R fiind rezistenţa electrică interioară a celulei, iar i curentul care o străbate. În condiţiile obişnuite analizei chimice (soluţii apoase de concentraţii mici în depolarizant), influenţa căderii ohmice este mică şi adesea neglijată. În cazul soluţiilor apoase concentrate în depolarizant sau al soluţiilor în solvenţi neapoşi chiar de mică concentraţie, influenţa căderii ohmice este mare, iar unda polarografică este deplasată în mod însemnat. În măsurile de precizie, cum este cazul la studiul echilibrelor chimice în soluţie, influenţa căderii ohmice nu poate fi niciodată neglijată. Din această cauză, în scopul amintit mai sus se utilizează totdeauna

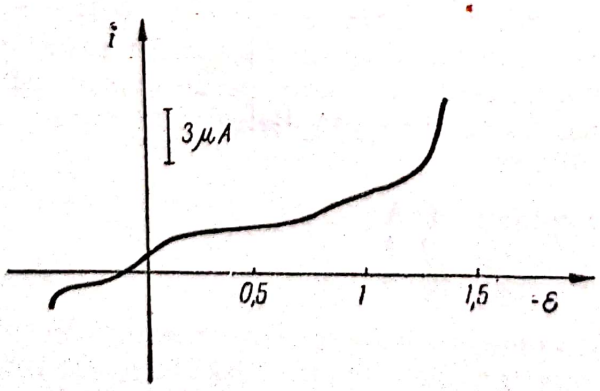


Fig. 3.47. Polarograma oxigenului la $p\text{H}=2{,}05$ în prezenţă de 0,1 mol/l de KNO_3.

Scanned with OKEN Scanner

celule cu trei electrozi. Se măsoară astfel potențialul electrodului controlat în raport cu un electrod de referință, printr-o metodă statopotențiometrică. În aceste condiții, curentul care străbate circuitul potențiometric de măsură este nul și deci căderea ohmică este de asemenea nulă.

c) *Curentul rezidual.* Așa cum s-a arătat în subcapitolul 3.2.1., curentul rezidual se datorește reducerii urmelor de impurități prezente în soluție, îndeosebi urmelor de oxigen, și sarcinii capacității stratului dublu electrochimic format la suprafața electrodului. Curentul rezidual variază practic în mod liniar cu potențialul de electrod și este de ordinul a $\sim 0{,}1$ $\mu A/V$. Dacă concentrația depolarizantului este superioară la $\sim 10^{-5}$ mol $\cdot$ l^{-1}, curentul de difuziune este suficient de mare încît curentul rezidual devine neglijabil. Pentru concentrații mici în depolarizant, evident, curentul rezidual nu poate fi neglijat. Acest fapt limitează, așa cum s-a mai arătat, sensibilitatea polarografiei ca metodă de analiză. În figura 3.48 este reprezentat curentul rezidual datorit urmelor de oxigen care rămîn în soluția de KNO_3, 0,1 mol $\cdot$ l^{-1} la un pH=2,05 după barbotarea de azot.

d) *Limitele de potențial accesibile.* Gama de potențiale accesibile în polarografie este limită către potențialele catodice de reducerea ionilor de hidrogen sau a cationului electrolitului suport, iar către potențialele anodice de oxidarea solventului sau a metalului electrodic. Evident, aceste limite depind de natura solventului, a electrolitului suport și a electrodului.

e) *Curentul de migrare* datorat cîmpului electric care se stabilește în veci nătatea electrodului constituie de asemenea o sursă de erori în polarografie (v. 3.2.1). Eliminarea curentului de migrare se face prin adăugarea unui electrolit suport în concentrația predominantă. Electrolitul suport asigură în același timp și menținerea tăriei ionice constante și deci coeficienții de activitate ai speciilor electroactive rămîn de asemenea la valori constante. În figura 3.49 sînt reprezentate polarogramele soluției de Cd^{2+}, 10^{-3} mol $\cdot$ l^{-1} și ale aceleiași soluții în prezență de diferite cantități de KNO_3. Se poate

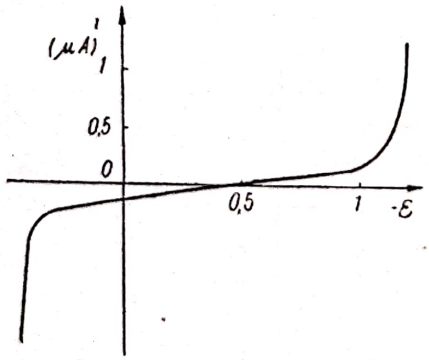


Fig. 3.48. Curentul rezidual datorat urmelor de oxigen rămase după barbotarea de azot într-o soluție de KNO_3 0,1 mol/l la pH=2,05.

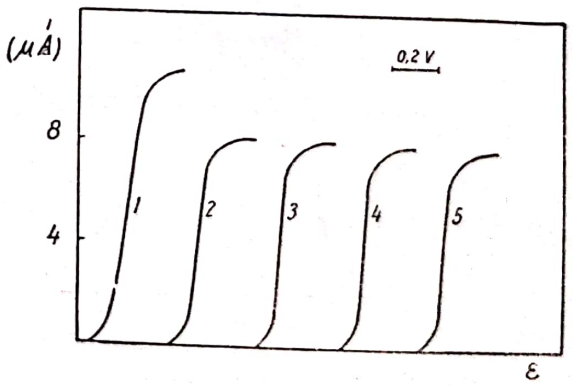


Fig. 3.49. Influența electrolitului suport asupra curentului de difuziune și a potențialului de semiundă pentru soluția de Cd^{2+} 10^{-3}mol/l:
1 — fără electrolit suport; *2* — KNO_3 10^{-2} mol/l; *3* — $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l; *4* — $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l; *5* — 10^{-1} mol/l.

observa influenţa electrolitului suport asupra curentului de difuziune şi o deplasare a potenţialului de semiundă. Această deplasare a valorii lui $\varepsilon_{1/2}$ este datorită căderii ohmice legată de rezistenţa electrică a soluţiei care variază în funcţie de concentraţie.

f) *Maximele pe curba* $i=\varphi(\varepsilon)$. Datorită unor fenomene foarte complexe [163] (care depăşesc scopul acestei cărţi), pe curbele $i=\varphi(\varepsilon)$ apar adesea maxime pe prima porţiune a undei şi uneori pe palierul de difuziune. Apariţia acestor maxime este evitată prin adăugarea în soluţie a unor cantităţi foarte mici de substanţe tensioactive ca triton X sau gelatină. Utilizarea substanţelor tensioactive trebuie făcută cu multă precauţie, deoarece acestea pot provoca deformări ale polarogramei datorate unor fenomene de adsorbţie.

g) *Determinarea curentului limită de difuziune şi a potenţialului de semiundă.* Curentul limită de difuziune i_d este măsurat din înălţimea undei polarografice, aşa cum se arată în figura 3.50 în cazul a două polarograme înregistrate cu şi fără amortizare. Pe aceeaşi figură este arătată şi posibilitatea determinării directe a potenţialului de semiundă. Prin acest procedeu direct, precizia nu depăşeşte $\sim\pm 1$—2 mV, ceea ce este insuficient pentru studiile polarografice asupra echilibrelor chimice. O evaluare net mai precisă se poate face reprezentînd grafic $\lg \frac{i_d-i}{i}$ în funcţie de ε [v. (384)]. Intersecţia cu abscisa a dreptei care se obţine reprezintă valoarea potenţialului de semiundă $\varepsilon_{1/2}$ (fig. 3.51). Precizia coboară în acest caz la $\pm 0{,}2$ mV.

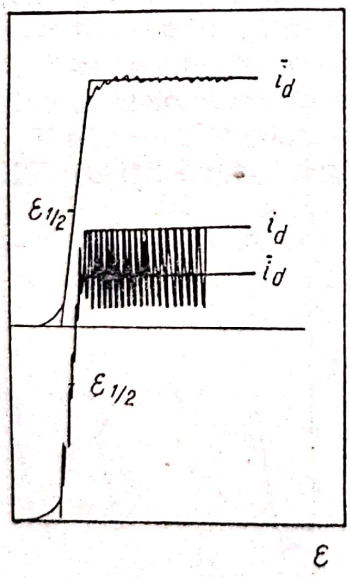


Fig. 3.50. Determinarea curentului limită de difuziune şi a potenţialului de semiundă pe polarogramă.

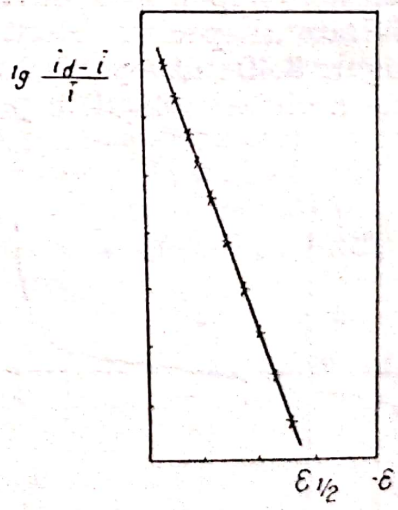


Fig. 3.51. Determinarea potenţialului de semiundă din dreapta $\lg \frac{i_d-i}{i}$ în funcţie de ε.

3.3. METODE CONDUCTOMETRICE

Măsurările conductometrice permit determinarea gradului de disociere şi deci implicit a constantelor de disociere cu ajutorul relaţiei lui Ostwald referitoare la legea diluţiei.

Precizia măsurărilor conductometrice care coboară pînă la $\sim 0{,}01\%$ justifică succesul acestei metode în studiul echilibrelor chimice în soluţie. Metoda are însă o aplicabilitate mult mai restrînsă în comparaţie, de exemplu, cu metoda potenţiometrică sau polarografică. Cîmpul redus de aplicabilitate se datoreşte în primul rînd faptului că mărimea măsurată, conductibilitatea soluţiei, este o proprietate aditivă. Se poate deci spune că metoda conductometrică este lipsită de specificitate. Se obţin rezultate bune asupra valorilor constantelor de echilibru numai în cazul unor sisteme simple.

În cele ce urmează vor fi expuse noţiunile generale privind conductibilitatea soluţiilor de electroliţi, tehnica măsurărilor conductometrice şi metodele de calcul ale constantelor de echilibru din date conductometrice.

3.3.1. NOŢIUNI GENERALE ASUPRA CONDUCTIBILITĂŢII SOLUŢIILOR DE ELECTROLIŢI

Conductibilitatea specifică $\mathcal{K}$ a unei soluţii este funcţie de numărul de ioni n, sarcina z şi mobilitatea u a acestora. Pentru o soluţie care conţine mai mulţi ioni i se poate scrie:

$$\mathcal{K} = \sum_{(i)} n_i \cdot z_i \cdot u_i. \tag{496}$$

Conductibilitatea specifică $\mathcal{K}$ raportată la concentraţia soluţiei exprimată în ion-gram pe unitatea de volum, reprezintă *conductibilitatea echivalentă* Λ,

$$\Lambda = \frac{\mathcal{K}}{c} \tag{497}$$

c este exprimat deci în echiv. cm^{-3}, iar $\mathcal{K}$ în $\Omega^{-1} \cdot \Lambda$ se exprimă deci în $\Omega^{-1}. cm^3. echiv^{-1}$.

Pentru o soluţie a unui electrolit 1 : 1, concentraţia ionică este $\alpha \cdot c$ (α fiind gradul de disociere), iar sarcina totală pe unitatea de volum $\alpha \cdot c \cdot \mathcal{F}$. În acest caz, ţinînd seama de (496) şi (497) rezultă:

$$\Lambda = \alpha \cdot \mathcal{F}(u_+ + u_-). \tag{498}$$

Conductibilitatea echivalentă creşte cu diluţia datorită măririi gradului de disociere şi în mai mică măsură şi măririi mobilităţii ionilor. Evident, pentru electroliţi tari ($\alpha = 1$), variaţia conductibilităţii echivalente cu diluţia este legată numai de variaţia mobilităţii ionilor. La diluţii foarte mari Λ tinde către o valoare limită Λ_∞, deoarece dispar interacţiunile dintre ioni.

Scanned with OKEN Scanner

$\Lambda\infty$ se numeşte *conductibilitate echivalentă limită*. Deoarece, cînd diluţia tinde spre infinit, $\alpha \to 1$ se poate scrie:

$$\Lambda_\infty = \mathcal{F}(u_{+(\infty)} + u_{-(\infty)}) = \lambda_{+(\infty)} + \lambda_{-(\infty)}. \tag{499}$$

Din ecuaţiile (498) şi (499) rezultă că:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = \alpha \frac{u_+ + u_-}{u_{+(\infty)} + u_{-(\infty)}}. \tag{500}$$

Dacă se consideră, în primă aproximaţie, că variaţia mobilităţilor ionilor cu diluţia este neglijabilă, relaţia (500) devine:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_{(\infty)}} = \alpha. \tag{501}$$

Dacă se măsoară deci Λ_∞ şi Λ la o anumită concentraţie, se poate calcula gradul de disociere α. Pentru concentraţia considerată se poate scrie legea lui Ostwald:

$$k_1^{-1} = \beta_1^{-1} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1-\alpha}, \tag{502}$$

şi deci, ţinînd seama de (501)[1],

$$\beta_1 = \frac{\Lambda_\infty (\Lambda_\infty - \Lambda)}{c \cdot \Lambda^2}. \tag{503}$$

Din înseşi ecuaţiile fundamentale ale conductibilităţii soluţiilor de electroliţi se observă deci corelaţia datelor experimentale Λ şi Λ_∞ cu constanta echilibrului de disociere β_1. În cele de mai sus s-a neglijat, aşa cum s-a arătat, interacţiunile dintre ioni şi deci relaţiile (502) şi (503) au o semnificaţie aproximativă.

În determinarea conductometrică a constantelor de echilibru trebuie să se ţină seama de interacţiunile ionice, ceea ce presupune transformarea ecuaţiei (502) în:

$$\beta_1^{-1} = \frac{c \cdot \alpha^2 \cdot \gamma^2}{(1-\alpha)\gamma'}, \tag{504}$$

unde γ este coeficientul mediu de activitate al ionilor formaţi prin disocierea electrolitului slab studiat, iar γ' coeficientul de activitate al electrolitului nedisociat. De asemenea, ecuaţia (501) este înlocuită cu ecuaţia mai exactă:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_i} = \alpha, \tag{505}$$

[1] Forma ecuaţiei (503) este schimbată faţă de forma dată în majoritatea lucrărilor de specialitate, în sensul că raportul din membrul doi este inversat. Aceasta se datoreşte faptului că β_1 este constanta de formare şi nu constanta de disociere care se foloseşte de obicei în cazul sistemelor de tip $HA \rightleftharpoons A^- + H^+$.

Scanned with OKEN Scanner

în care Λ este conductibilitatea echivalentă a soluției de electrolit slab la o concentrație c, iar Λ_i conductibilitatea echivalentă ipotetică dacă acesta este complet disociat și la concentrația $c \cdot \alpha$. Ecuațiile (504) și (505) stau la baza determinării constantei β_1 și deci în acest scop este necesar să se determine γ și Λ_i.

Coeficienții de activitate sînt evaluați cu ajutorul ecuației D e b y e - H ü c k e l (v. 3.1.2.4) scrisă, de exemplu, pentru un electrolit 1 : 1, de concentrație $\alpha \cdot c = c_i$:

$$-\lg \gamma = \frac{A\sqrt{c_i}}{1 + Ba_i^0\sqrt{c_i}} \cdot \tag{506}$$

Pe baza teoriei Debye-Hückel, O n s a g e r a dedus ecuația:

$$\Lambda_i = \Lambda_\infty - S\sqrt{c_i}, \tag{507}$$

care reprezintă tangenta limită la curbele conductibilității unui electrolit. Unghiul limită S este o funcție de Λ_∞ și de două constante θ și σ, care depind de constanta dielectrică a solventului, de temperatură și de tipul de valență al electrolitului:

$$S = \theta\Lambda_\infty + \sigma. \tag{508}$$

Valoarea lui θ la 25°C pentru soluțiile apoase de electroliți 1 : 1 este de 0,2299 $(1\ \text{mol}^{-1})^{1/2}$. În această cifră constanta dielectrică a apei a fost considerată $\varepsilon = 78{,}36$ [184]. Valoarea lui σ care depinde și de viscozitatea solventului este pentru același tip de electroliți la 25°C de 60,64 $\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1}$ $(1\ \text{mol}^{-1})^{1/2}$. În această cifră viscozitatea apei $\eta_{H_2O} = 8{,}903$ poise [185].

Ecuația limită (507) reprezintă în mod satisfăcător conductibilitățile ionice pentru concentrații mai mici de 10^{-3} ion-gram $\cdot\ l^{-1}$. Valori aproximative pentru Λ_i sînt obținute pentru soluții a căror concentrație ajunge pînă la 10^{-2} ion-gram $\cdot\ l^{-1}$, cu ecuația lui T. S h e d l o v s k y [186]:

$$\Lambda_i = \Lambda_\infty - \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} S \cdot \sqrt{c_i}. \tag{509}$$

Pentru soluții de concentrații încă mai mari, în același scop R. A. R o b i n s o n și R. H. S t o k e s [187] propun ecuația:

$$\Lambda_i = \Lambda_\infty - \frac{(\theta\Lambda_\infty + \sigma)\sqrt{c_i}}{1 + Ba_i^0\sqrt{c_i}} \tag{510}$$

care poate fi aplicată pînă la aproximativ 10^{-1} ion-gram $\cdot\ l^{-1}$.

Ecuațiile conductibilității echivalente sînt discutate pe larg în lucrările lui R. M. F u o s s și F. A c c a s c i n a [188], M. S p i r o [189] și R. H. S t o k e s [190].

Scanned with OKEN Scanner

Conductibilităţile echivalente limită Λ_∞ pentru electroliţii slabi pot fi calculate cu ajutorul ecuaţiei (499) dacă se cunosc numerele de transport limită sau mobilităţile ionice limită. Numeroase valori sînt tabelate în acest sens [187] [191].

3.3.2. MĂSURAREA CONDUCTIBILITĂŢII ELECTRICE A SOLUŢIILOR. APARATURĂ ŞI TEHNICĂ DE LUCRU

Conductibilitatea electrică a soluţiilor este măsurată cu ajutorul punţilor conductometrice care au la bază montajul din figura 3.52. În acest montaj sînt utilizate rezistenţele: X (rezistenţa celulei conductometrice), R (rezistenţa de compensaţie) şi r_1, r_2 (rezistenţele de echilibru), avînd coeficienţii de self L_X, L_R, L_1 şi L_2 şi capacităţile C_X, C_R, C_1 şi C_2. O tensiune alternativă de înaltă frecvenţă ($\mathcal{U}$) este aplicată la extremităţile uneia din diagonalele paralelogramului imaginar format de cele patru rezistenţe (pe figură la extremităţile A şi B). Un detector de zero T (de exemplu un ochi magic) este legat în circuit la celelalte două extremităţi ale paralelogramului. Anularea curentului care traversează acest din urmă circuit implică proporţionalitatea între rezistenţe conform relaţiei:

$$\frac{X+\sqrt{-1}\left(L_X\omega-\frac{1}{C_X}\right)}{r_1+\sqrt{-1}\left(L_1\omega-\frac{1}{C_1}\right)}=\frac{R+\sqrt{-1}\left(L_X\omega-\frac{1}{C_R}\right)}{r_2+\sqrt{-1}\left(L_2\omega-\frac{1}{C_2}\right)}. \tag{511}$$

Rezistenţele r_1 şi r_2 sînt lipsite de self şi capacitate prin construcţie, celula şi deci X este de asemenea lipsită de self dar nu şi de capacitate, iar rezistenţa R este lipsită de self prin construcţie (inversarea înfăşurării firului). Rezultă deci că, în aceste condiţii,

$$X-\frac{\sqrt{-1}}{C_X\cdot\omega}=\frac{r_1}{r_2}\left(R-\frac{\sqrt{-1}}{C_R\cdot\omega}\right). \tag{512}$$

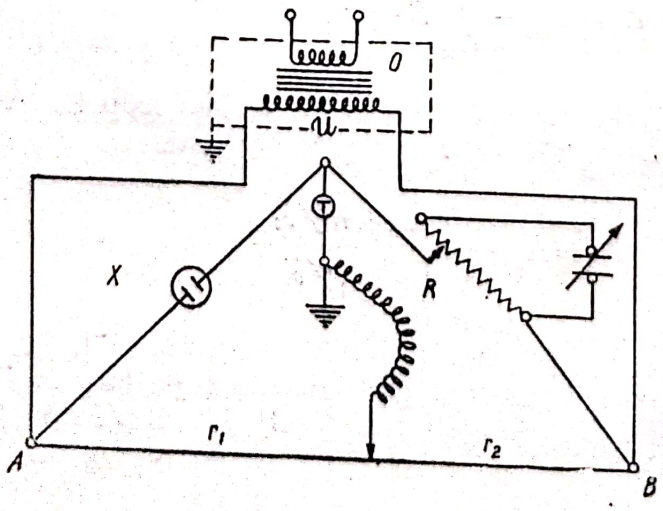


Fig. 3.52. Schema montajului conductometric.

Anularea curentului în condiţiile de mai sus se realizează numai dacă părţile reale şi imaginare ale egalităţii (512) sînt egale în mod separat. Rezultă de aici următoarele două condiţii:

$$(I)\ \frac{X}{R}=\frac{r_1}{r_2}$$
$$(II)\ \frac{X}{R}=\frac{C_R}{C_X}. \qquad (513)$$

Din aceste două condiţii se realizează numai (513) *I*, ceea ce înseamnă că în circuit există un curent rezidual semnificativ (*i*). Pentru o aceeaşi valoare a raportului $\frac{X}{R}$, ţinînd seama că $r_1+r_2=$ *constant* şi C_X invariabil (presupunînd C_R reglabil), $\frac{r_1}{r_2}$ şi $\frac{C_R}{C_X}$ pot juca rol de variabile independente. Se poate scrie:

$$i=\varphi\left(\frac{r_1}{r_2},\ \frac{C_R}{C_X}\right). \qquad (514)$$

La extincţie, i este minim, adică $di=0$, ceea ce necesită ca ambele derivate parţiale ale funcţiei să se anuleze. De o parte şi de alta a extincţiei, formula de creştere după Taylor, limitată la gradul doi, va da:

$$i=\varphi'_{\frac{r_1}{r_2}}\cdot\Delta\left(\frac{r_1}{r_2}\right)+\varphi'_{\frac{C_A}{C_X}}\cdot\Delta\left(\frac{C_R}{C_X}\right)+$$
$$+\frac{1}{2}\left\{\varphi''_{\frac{r_1}{r_2}}\left[\Delta\left(\frac{r_1}{r_2}\right)\right]^2+2\varphi'_{\frac{r_1}{r_2}}\cdot\varphi'_{\frac{C_R}{C_X}}\cdot\Delta\left(\frac{r_1}{r_2}\right)\Delta\left(\frac{C_R}{C_X}\right)+\varphi''_{\frac{C_R}{C_X}}\left[\Delta\left(\frac{C_R}{C_X}\right)\right]^2\right\}. \qquad (515)$$

Ţinînd seama de faptul că derivatele prime trebuie să fie egale cu zero, din (515) se obţine:

$$i=\frac{1}{2}\varphi''_{\frac{r_1}{r_2}}\left[\Delta\left(\frac{r_1}{r_2}\right)\right]^2+\frac{1}{2}\varphi''_{\frac{C_R}{C_X}}\left[\Delta\left(\frac{C_R}{C_X}\right)\right]^2. \qquad (516)$$

Derivatele secunde fiind în mod obligatoriu pozitive, pentru o valoare determinată a raportului $\frac{C_R}{C_X}$, curentul rezidual i trece printr-un minim fără să se anuleze, cînd $\Delta\left(\frac{r_1}{r_2}\right)$ se anulează, adică altfel spus, cînd numai condiţia (513) *I* este satisfăcută.

Va fi deci suficient să se regleze raportul $\frac{r_1}{r_2}$ pentru a avea un curent minim în detector. Dacă acest curent minim nu este zero, înseamnă că neglijarea termenilor superiori din dezvoltarea Taylor (515) nu este justificată. În tehnica curentă această neglijare pare totuşi acceptabilă, iar eroarea corespunzătoare (datorată în ultimă analiză reactanţei proprii celulei conductometrice), numită *eroare directă de reactanţă a celulei* este de ordinul a

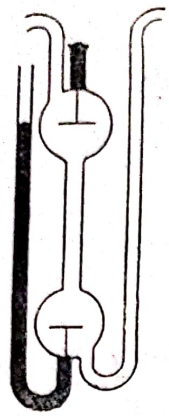


Fig. 3.53. Celulă conductometrică *Washburn*.

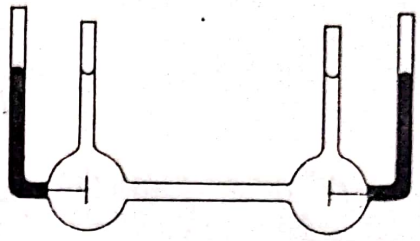


Fig. 3.54. Celulă conductometrică *Bollinger*.

1/1 000. Condensatorul variabil, montat (la unele aparate) în paralel cu rezistența R poate elimina această eroare.

Condițiile (513) *I* și *II* au fost deduse presupunînd că nu există cuplaj electromagnetic sau capacitiv între diferitele elemente ale montajului. Pot exista însă inducții mutuale între oscilatorul Q și detectorul T și de asemenea o capacitate între punte și observator. Pentru a evita influența acestora (*erorile de reactanță exterioară*), instalațiile potențiometrice trebuie să fie blindate și legate la sol.

Eroarea cauzată de distribuția cîmpului. Scopul urmărit propriu-zis nu este măsurarea rezistenței X, ci a rezistivității ρ a soluției de electrolit studiate. Trebuie de remarcat de aceea că pentru celulele uzuale (cîteva tipuri sînt desemnate schematic în figurile 3.53—3.57), mărimile ρ și s din relația:

$$R = \rho \frac{l}{s}$$

nu au decît o semnificație fictivă. Acest aspect a fost temeinic analizat de J. Gilbert [192], care atrage atenția asupra faptului că deoarece în

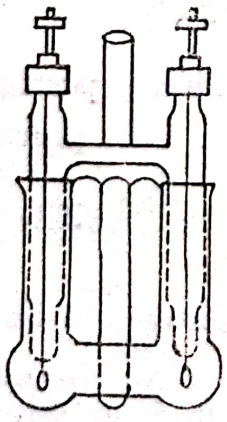


Fig. 3.55. Celulă conductometrică *Prolabo 6624*.

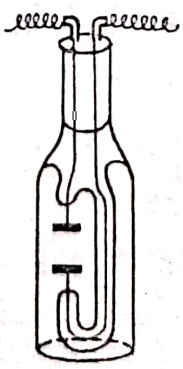


Fig. 3.56. Celulă conductometrică *Prolabo 6445*.

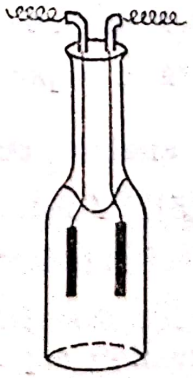


Fig. 3.57. Celulă conductometrică *Prolabo 6449*.

toate punctele electrolitului laplasianul potenţialului este nul şi că liniile de forţă trebuie să fie, pe de o parte, normale la suprafaţa electrozilor, iar pe de altă parte, tangente la pereţii recipientului, există o constantă efectivă proprie celulei care poate fi simbolizată prin $\left(\frac{l}{s}\right)$. Această constantă depinde nu numai de cuplul celor doi electrozi dar şi de vasul care conţine soluţia de electrolit. *Celulele etanşate* în care sistemul de electrozi este fixat rigid la vasul celulei (fig. 3.53, 3.54, 3.55), deşi puţin adaptabile tehnicii de titrare conductometrică, adesea utilă în măsurările de constante de echilibru, sînt cele mai fidele. *Celulele de imersie* (fig. 3.56 şi 3.57), deşi mult mai comode, nu pot fi utilizate fără a se ţine seama de forma vasului şi de poziţia electrozilor în acesta. Erori de aproximativ 10% sînt observate dacă nu se păstrează riguros aceeaşi poziţie a cuplului de electrozi într-unul şi acelaşi vas al celulei.

Eroarea indirectă cauzată de reactanţa celulei. G. Jones şi J. Bollinger [193] au arătat că liniile de forţă ale cîmpului electric al celulei nu sînt complet reduse de un perete de sticlă şi, ca atare, o conductibilitate parazită poate fi atribuită soluţiei dinafara celulei sau dinafara clopotului de sticlă care îmbracă sistemul de electrozi la celulele de imersie. Din această cauză sînt preferate din nou celulele etanşate termostatate în baie de ulei. Celulele de tip Washburn sînt în mod deosebit sensibile la efectul mai sus descris şi responsabile de anomaliile măsurărilor conductometrice efectuate de J. Parker [194]. Utilizînd celule bine concepute şi termostate în baie de ulei, *efectul Parker* nu depăşeşte 1/10 000.

Eroarea de polarizare. Utilizarea în măsurările conductometrice a curentului oscilant, chiar de înaltă frecvenţă, nu exclude complet polarizarea electrozilor. Evident, eroarea de polarizare este cu atît mai mare, cu cît conductibilitatea măsurată este mai ridicată, deoarece în timpul măsurării detectorul şi nu celula este traversat de un curent nul sau minim şi, în virtutea legii lui Faraday, reacţiile electrochimice pe electrozi sînt cu atît mai importante cu cît intensitatea curentului de electroliză este mai mare. Rezultă de aici noţiunea des întîlnită în conductometrie, de *rezistenţă minimă compatibilă* cu precizia unei celule. Kohlrausch propune, de exemplu, expresia $R_{minim}=50/S$, în care S este suprafaţa fiecărui electrod în centimetri pătraţi, iar R este exprimat în Ω. Diferite firme constructoare fabrică modele distincte de celule destinate unei game anumite de conductibilităţi.

Eroarea de temperatură. Coeficientul termic al conductibilităţii soluţiilor de electroliţi este de aproximativ 2%, ceea ce presupune deci o eroare de ~0,2% pentru o celulă termostatată la ±0,1°C.

În afară de erorile fizice mai sus discutate, în măsurările conductometrice se va ţine seama, desigur, şi de erorile de ordin chimic, ca: *eroarea de titru, eroarea de solvent, eroarea de adsorbţie pe negrul de platin* al electrodului. Aceste erori sînt bine cunoscute oricărui chimist, fără să fi lucrat în mod deosebit în domeniul electrochimiei. Nu vor fi neglijate, de asemenea, erorile care se fac la citirea valorilor pe scala aparatului: *eroarea de paralaxă şi eroarea de interpolare.*

Scanned with OKEN Scanner

Corecțiile $\Delta\varepsilon$, în mV, ale t.e.m. măsurate cu electrodul

Presiunea mm Hg	Temperatura 0	5	10	15	20	25	30	35	40
720	0,71	0,76	0,82	0,89	0,99	1,13	1,30	1,52	1,81
725	0,63	0,67	0,73	0,81	0,91	1,03	1,20	1,42	1,71
730	0,55	0,59	0,65	0,72	0,82	0,94	1,11	1,32	1,61
735	0,47	0,51	0,56	0,63	0,73	0,85	1,02	1,23	1,51
740	0,39	0,43	0,48	0,55	0,64	0,76	0,92	1,13	1,41
745	0,31	0,34	0,39	0,46	0,55	0,67	0,83	1,04	1,31
6	0,29	0,33	0,38	0,45	0,53	0,65	0,81	1,02	1,29
7	0,28	0,31	0,36	0,43	0,52	0,63	0,79	1,00	1,27
8	0,26	0,30	0,34	0,41	0,50	0,62	0,78	0,98	1,25
9	0,24	0,28	0,33	0,40	0,48	0,60	0,76	0,96	1,23
750	0,23	0,26	0,31	0,38	0,47	0,58	0,74	0,94	1,21
1	0,21	0,25	0,30	0,36	0,45	0,57	0,72	0,92	1,19
2	0,20	0,23	0,28	0,34	0,43	0,55	0,70	0,90	1,17
3	0,18	0,22	0,26	0,33	0,42	0,53	0,68	0,89	1,15
4	0,16	0,20	0,24	0,31	0,40	0,51	0,67	0,87	1,13
755	0,15	0,18	0,23	0,29	0,38	0,49	0,64	0,85	1,12
6	0,13	0,17	0,21	0,28	0,36	0,48	0,63	0,83	1,10
7	0,12	0,15	0,20	0,26	0,35	0,46	0,61	0,81	1,08
8	0,11	0,14	0,18	0,24	0,33	0,44	0,59	0,79	1,06
9	0,09	0,12	0,16	0,23	0,31	0,42	0,58	0,78	1,04
760	0,07	0,10	0,15	0,21	0,30	0,41	0,56	0,76	1,02
1	0,06	0,09	0,13	0,20	0,28	0,39	0,54	0,74	1,00
2	0,04	0,07	0,12	0,18	0,26	0,37	0,52	0,72	0,98
3	0,03	0,06	0,10	0,16	0,24	0,36	0,50	0,70	0,96
4	0,01	0,04	0,08	0,15	0,23	0,34	0,49	0,69	0,94
765	−0,01	0,02	0,07	0,13	0,21	0,32	0,47	0,67	0,92
6	−0,02	0,01	0,05	0,11	0,19	0,31	0,45	0,65	0,91
7	−0,04	−0,01	0,04	0,10	0,18	0,29	0,43	0,63	0,89
8	−0,05	−0,02	0,02	0,08	0,16	0,27	0,42	0,61	0,87
9	−0,07	−0,04	±0,00	0,06	0,14	0,26	0,40	0,59	0,85
770	−0,08	−0,05	−0,01	0,05	0,13	0,24	0,38	0,57	0,83
1	−0,10	−0,07	−0,03	0,03	0,11	0,22	0,36	0,56	0,81
2	−0,11	−0,08	−0,04	0,01	0,09	0,20	0,34	0,54	0,79
3	−0,13	−0,10	−0,06	±0,00	0,08	0,19	0,32	0,52	0,77
4	−0,14	−0,11	−0,08	−0,02	0,06	0,17	0,31	0,50	0,75
775	−0,16	−0,13	−0,09	−0,04	0,04	0,15	0,29	0,48	0,74

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 3.1

de hidrogen, la diferite presiuni şi temperaturi

t u r a , °C

45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95
2,18	2,67	3,30	4,12	5,18	6,60	8,51	11,17	15,06	21,35	34,55
2,07	2,56	3,18	3,99	5,05	6,45	8,34	10,96	14,79	20,95	33,66
1,97	2,45	3,06	3,87	4,91	6,30	8,17	10,76	14,53	20,57	32,81
1,87	2,34	2,95	3,74	4,78	6,15	8,00	10,56	14,27	20,19	32,01
1,77	2,23	2,83	3,62	4,65	6,01	7,83	10,36	14,01	19,82	31,24
1,66	2,12	2,72	3,50	4,52	5,86	7,67	10,16	13,77	19,46	30,51
1,64	2,10	2,70	3,48	4,49	5,83	7,63	10,12	13,72	19,39	30,37
1,62	2,08	2,68	3,45	4,46	5,80	7,60	10,08	13,67	19,31	30,23
1,60	2,06	2,65	3,43	4,44	5,77	7,57	10,04	13,62	19,24	30,09
1,58	2,04	2,63	3,40	4,41	5,74	7,54	10,00	13,57	19,17	29,95
1,56	2,02	2,61	3,38	4,39	5,72	7,50	9,96	13,52	19,10	29,81
1,54	2,00	2,58	3,35	4,36	5,69	7,47	9,93	13,47	19,03	29,68
1,52	1,97	2,55	3,33	4,33	5,66	7,44	9,89	13,42	18,96	29,54
1,50	1,95	2,53	3,30	4,31	5,63	7,40	9,85	13,37	18,90	29,41
1,48	1,93	2,51	3,28	4,28	5,60	7,37	9,81	13,33	18,83	29,28
1,46	1,91	2,49	3,25	4,26	5,57	7,34	9,77	13,28	18,76	29,14
1,44	1,89	2,47	3,23	4,23	5,55	7,31	9,74	13,23	18,69	29,01
1,42	1,87	2,45	3,20	4,20	5,52	7,28	9,70	13,18	18,62	28,88
1,40	1,85	2,42	3,18	4,18	5,45	7,24	9,66	13,13	18,56	28,76
1,38	1,82	2,40	3,17	4,16	5,46	7,21	9,62	13,09	18,49	28,63
1,36	1,81	2,39	3,14	4,13	5,43	7,18	9,58	13,04	18,41	28,50
1,34	1,77	2,36	3,12	4,10	5,40	7,15	9,55	12,99	18,35	28,38
1,32	1,76	2,34	3,09	4,08	5,38	7,12	9,51	12,95	18,29	28,25
1,30	1,74	2,32	3,07	4,05	5,35	7,08	9,47	12,90	18,22	28,13
1,28	1,72	2,30	3,05	4,03	5,32	7,05	9,44	12,85	18,16	28,00
1,26	1,70	2,28	3,02	4,00	5,29	7,02	9,40	12,80	18,09	27,89
1,24	1,68	2,26	3,00	3,98	5,26	6,99	9,36	12,76	18,03	27,76
1,22	1,66	2,23	2,98	3,95	5,24	6,96	9,32	12,71	17,96	27,64
1,20	1,64	2,21	2,95	3,93	5,21	6,93	9,29	12,66	17,90	27,53
1,18	1,62	2,19	2,93	3,90	5,18	6,90	9,25	12,62	17,83	27,41
1,16	1,60	2,17	2,91	3,88	5,16	6,87	9,21	12,57	17,77	27,29
1,14	1,58	2,14	2,88	3,85	5,13	6,84	9,18	12,53	17,70	27,17
1,12	1,56	2,12	2,86	3,83	5,10	6,80	9,14	12,48	17,64	27,06
1,10	1,54	2,10	2,84	3,80	5,07	6,77	9,10	12,43	17,58	26,95
1,09	1,52	2,08	2,81	3,78	5,04	6,74	9,07	12,39	17,51	26,83
1,07	1,50	2,06	2,78	3,75	5,02	6,71	9,03	12,35	17,45	26,72

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 3.2

Valorile constantei ρ din ecuaţia (209) după Hovorka-Dearing [1] şi Stonehill [2]

Electrolitul	ρ	Electrolitul	ρ
KCl	−0,0372	$HgCl_2$	−0,0346
NaCl	−0,0413	$BaCl_2$	−0,0438
HCl	−0,0616	H_2SO_4	−0,0314
LiCl	−0,0353	Na_2SO_4	0,0227
KNO_3	−0,0645	K_2SO_4	0,0238
HNO_3	−0,0895		

1. Hovorka, F., Dearing, W. C., „J. Am. Chem. Soc.", *57*, 446 (1935).
2. Stonehill, H. I., „Trans. Faraday Soc.", *39*, 67 (1934)

ANEXA 3.3

Valorile potenţialului standard ale electrodului de argint-clorură de argint la diferite temperaturi

Temperatura °C	$\varepsilon^{\circ}_{Ag;AgCl}$		Temperatura °C	$\varepsilon^{\circ}_{Ag;AgCl}$	
	Greeley [1]	Bates [2]		Greeley [1]	Bates [2]
0	—	0,23655	70	—	0,18782
5	—	0,23413	80	—	0,17873
10	—	0,23142	90	0,1696	0,16952
15	—	0,22857	95	—	0,16511
20	—	0,22557	125	0,1330	0,1324
25	0,2233	0,22234	150	0,1032	0,1020
30	—	0,21904	175	0,0708	0,0685
35	—	0,21565	200	0,0348	0,0319
40	—	0,21208	225	−0,0051	−0,0080
45	—	0,20835	250	−0,054	−0,051
50	—	0,20449	275	−0,090	−0,097
55	—	0,20056	300	—	−0,146
60	0,1968	0,19649			

1. Greeley, R. S., Smith, W. T., „J. Phys. Chem.", *64*, 652 (1960).
2. Bates, R. G., „J. Res. N.B.S." New York, *68 A*, 179 (1962).

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 3.4

Potențialul standard al electrodului de argint-clorură de argint în diferite amestecuri metanol-apă, la 25 °C

Metanol % greut.	Fracția molală a apei N_{H_2O}	Densitatea dizolvantului	Constanta dielectrică a dizolvantului	$\varepsilon^\circ_{S(m)}$	$\varepsilon^\circ_{S(N)}$	Bibliografie
10	0,9412	0,9799	74,2	0,21545	0,0112	[1]
20	0,8767	0,9644	69,2	0,2088	0,0071	[1]
43,3	0,6996	0,9248	58,0	0,1941	−0,0022	[2]
64	0,5001	0,8814	48,0	0,1764	−0,0130	[2]
84,2	0,2502	0,8333	38,2	0,1319	−0,0508	[2]
94,2	0,0987	0,8042	33,9	0,0840	−0,0950	[2]
10	0,9412	0,9799	74,0	0,2155	0,0114	[3]
20	0,8767	0,9644	69,2	0,2094	0,0077	[3]
40	0,7275	0,9319	60,94	0,1968	0,0003	[3]
60	0,5426	0,8914	51,67	0,1818	−0,0089	[3]
80	0,3059	0,8425	42,60	0,1492	−0,0350	[3]
90	0,1550	0,8156	37,91	0,1135	−0,0672	[3]
100		0,7865	31,5	−0,0101	−0,1869	[2]
100		0,7865	32,67	−0,0099	−0,1867	[3, 4]
100		0,7864	32,66	−0,0103		[5]

1. Harned, H. S., Thomas, H., „J. Am. Chem. Soc.", *57*, 166 (1935); *58*, 761 (1936)
2. Robinson, R. A., Stokes, R. H., *„Electrolyte Solution*. Londra, Butterworths (1959).
3. Oiwa, I. T., „J. Phys. Chem.", *60*, 754 (1956).
4. Koskikallio, J., „Suomen Kemistil", *30 B*, 38 (1957).
5. De Ligny, C. L., Wieneke, A. A., „Rec. trav. chim. Pays-Bas", *49*, 268 (1960).

ANEXA 3.5

Potențialul standard al electrodului de argint-clorură de argint în diferite amestecuri de etanol-apă, la 25 °C

Etanol % greut.	Fracția molală a apei N_{H_2O}	Densitatea dizolvantului	Constanta dielectrică a dizolvantului	$\varepsilon^\circ_{S(m)}$	$\varepsilon^\circ_{S(N)}$	Bibliografie
10	0,9583	0,9804	72,0	0,2144	0,0112	[1]
10	0,9583	0,9804	72,8	0,2150	—	[2]
20	0,9109	0,9664	67,0	0,20735	0,0076	[1]
30	0,8566	0,9507	61,1	0,20035	0,0047	[3]
40	0,7932	0,9315	55,0	0,19455	0,0025	[3]
50	0,7189	0,9098	49,0	0,1859	0,00185	[3]
50	0,7189	0,9098	49,0	0,1750	—	[2]
50	0,7189	0,9098	49,0	0,18596	0,00155	[5]
71,9	0,5000	0,8588	37,0	0,1554	−0,0214	[4]
70	—	—	—	0,1290	—	[2]
88,5	0,2500	0,8176	27,4	0,1053	−0,0358	[4]
98,0	0,0500	0,7912	25,1	0,0215	−0,1382	[4]
100		0,7851	24,3	−0,0760	−0,2341	[4]

1. Harned, H. S., Calmon, S., „J. Am. Chem. Soc.", *61*, 1491 (1939).
2. Séguela, P., Pariaud, J. C., „Compt. rend.", *253*, 1565 (1961).
3. Harned, H. S., Allen, D. S., „J. phys. Chem.", *58*, 191 (1954).
4. Butler, J. A., Robertson, C. H., „Proc. Roy. Soc.", *125 A*, 694, (1929).
5. Luca, C., Enea, O. „Electrochim. Acta." 15, 1305 (1970).

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 3.6

Potențialul standard al electrodului de argint-clorură de argint în diferite amestecuri de acetonă-apă

Acetonă % greut.	Fracția molală a apei N_{H_2O}	Densitatea dizolvantului	Constanta dielectrică a dizolvantului	$\varepsilon^\circ_{S(m)}$	$\varepsilon^\circ_{S(N)}$	Bibliografie
5	0,9869	0,9904	75,9	0,2190	0,01445	[1]
10	0,9667	0,9838	73,0	0,2156	0,0129	[1]
16	—	0,9742	69,6	0,2115	—	[2]
20	0,9280	0,9697	69,0	0,20795	0,00915	[1]
33,2	—	0,9483	59,0	0,1950	—	[2]
40	0,8286	0,9367	54,6	0,18595	−0,00385	[2]
50	0,7632	0,9173	48,2	0,1580	−0,027	[3]
52,4	—	0,9123	46,7	0,1665	—	[2]
62,5	—	0,8886	40,2	0,1400	—	[2]
73,3	—	0,8611	33,7	0,1025	—	[2]
85,7	—	0,8285	26,8	0,0190	—	[2]
90	0,2637	0,8160	24	−0,0340	−0,190	[3]
100		0,7850	19,1	−0,53	−0,78	[4]

1. Feakins, D., French, C. M., „J. Chem. Soc." 3168 (1956).
2. Morel, J. P., Pareaud, J. C., „Compt. rend.", *253*, 1442 (1961).
3. Izmailov, H., Zabara, I., „J.O.H.", *20*, 165 (1946).
4. Everett, I., „J. Chem. Soc." 2812 (1954).

ANEXA 3.7

Potențialul standard al electrodului de argint-clorură de argint în diferite amestecuri de dizolvant-apă, la 25°C

Dizolvantul % greut.	Fracția molală a apei N_{H_2O}	Densitatea dizolvantului	Constanta dielectrică a dizolvantului	$\varepsilon^\circ_{S(m)}$	$\varepsilon^\circ_{S(N)}$	Bibliografie
Dioxan						
20	0,9513	1,014	60,8	0,20305	0,00555	[1]
45	0,8567	1,032	38,5	0,1635	−0,0201	[1]
70	0,6770	1,038	17,7	0,06395	−0,1006	[1]
82	0,51770	1,034	9,5	−0,0413	−0,1934	[1]
Metil-etil cetonă						
10	0,9729	0,9845	71,8	0,21535	0,01295	[2]
20	0,9412	0,9703	64,9	0,2078	0,0098	[2]
Propanol						
10	0,9668	0,9811	71,8	0,2141	0,0115	[3]
20	0,9296	0,9670	64,9	0,20665	0,0080	[3]

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 3·7 (continuare)

Dizolvantul % greut.	Fracţia molală a apei N_{H_2O}	Densitatea dizolvantului	Constanta dielectrică a dizolvantului	$\varepsilon^\circ_{S(m)}$	$\varepsilon^\circ_{S(N)}$	Bibliografie
Isopropanol						
5	0,9832	0,9891	74,9	0,21805	0,0135	[4]
10	0,9668	0,9812	71,4	0,21385	0,0112	[4]
20	0,9296	0,9669	64,1	0,20635	0,0775	[4]
Etilenglicol						
5	0,9848	1,005	76,9	0,21905	0,01455	[5]
10	0,9686	1,010	75,6	0,2161	0,0136	[5]
15	0,9514	1,016	74,2	0,2133	0,0127	[5]
20	0,9322	1,023	72,8	0,2101	0,0117	[5]
30	0,8890	1,035	69,8	0,2036	0,00955	[5]
40	0,8377	1,049	66,6	0,1972	0,0080	[5]
60	0,7009	1,075	59,4	0,1807	0,0028	[5]

1. Harned, H. S., „J. Am. Chem. Soc.", *58*, 1908 (1936).
2. Feakins, D., French, C. M., „J. Chem. Soc." 3168 (1956).
3. Clanssen, M., French, C. M., „Trans. Faraday Soc.", *51*, 708 (1955).
4. Moore, F., „J. Am. Chem. Soc.", *69*, 1076 (1947).
5. Crockford, K. „J. Am. Chem. Soc.", *72*, 2164 (1950).

ANEXA 38.

Valorile potenţialului standard (ε°) pentru electrodul de calomel la diferite temperaturi, în V

Temperatura, °C	Valorile ε° după: Grzybowski [1]	Gerke [2]	Müller [3]	Hills [4]
0	0,27406			
5	0,27321	0,2728		
10	0,27218			
15	0,27099	0,2707		
20	0,26962			
25	0,26812	0,2679	0,2680	0,26796
30	0,26648			
35	0,26468	0,2646		
40	0,26276	0,2627		
45	0,26068			
50	0,25841			
55	0,25613			
60	0,25376			

1. Grzybowski, A. K., „J. Phys. Chem.", *62*, 550 (1958).
2. Gerke, R. H., „J. Am. Chem. Soc.", *44*, 1684 (1922).
3. Müller, F., Reuther, H., „Z. Elektrochem", *48*, 220 (1942); *49*, 176 (1943).
4. Hills, G. J., Ives, D. J. G., „Nature" *165*, 530 (1950).

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. *** *Raport de la Commission C.I.T.C.E. „Nomenclature et définitions électrochimiques" et de la Sous-commission I.U.P.A.C. „Symboles et terminologie électrochimiques"* „J. Electronal. Chem.", *2*, 265 (1961).
2. Van Rysselberghe, P., Defay, R., Ibl, N., Lange, E., Levart, E., Milazzo, G., Valensi, G.," Electrochim. Acta.," *12*, 748 (1967).
3. Valensi, G., „Corrosion et Anticorrosion"., *7*, 185 (1959).
4. Debye, P., Hückel, E., „Physik. Z.," *24*, 305 (1923).
5. Paul, M. A., *Principles of Chemical Thermodynamics*. New York, Mac. Graw Hill, 1951.
6. Harned, H. S., Owen, B. B. *The physical Chemistry of Electrolytic solutions*. New York, Reinhold, 1950.
7. Maronny, G., Valensi, G., „J. Chim. Phys.", *3*, 456 (1952).
8. Maronny, G., „J. Chim. Phys.", *56*, 140 (1959).
9. Maronny, G., *87e Congrès des Sociètès Savantes*, 431 (1962).
10. Popa, G., Luca, C., Enea, O., „Z. phys. Chem.", *230*, 262 (1965).
11. Luca, C., Enea, O., Popa, G., „Z. phys. Chem.", *230*, 271 (1965).
12. Popa, G., Enea, O., Luca, C., „Revue Roumaine de Chimie", *11*, 755 (1966).
13. Maronny, G., Valensi, G., *Colloques C.N.R.S.*, Paris, *73*, 187 (1957).
14. Dressman, T. R. E., „J. Appl. Chem.", *4*, 123 (1951).
15. Sinha, S. K., „J. Iudian Chem. Soc.", *30*, 529 (1953).
16. Schindewolf, U., Bonhoeffer, K. F., „Z. Elektrochem.", *57*, 216 (1953).
17. Gregor, H. P., Sollner, K., „J. Phys. Chem.", *58*, 409 (1954).
18. Kahlweit, M., „Z. phys. Chem.", (N.F.), *6*, 45 (1956).
19. Hückel, E., Krafft, G., „Z. phys. Chem.", (N.F.) *3*, 135 (1955); *5*, 305 (1955).
20. Hückel, E., *Colloques C.N.R.S.*, Paris *73*, 39 (1957).
21. Gronwall, T. H., La Mer, V. K., Sandved, U. K., „Phys. Z.", *29*, 358 (1936).
22. Bjerrum, N., „Kgl. Danske Vedensk. Selskab, Math. Fysisk.", *7*, 9 (1926).
23. Onsager, L., „Chem. Reviews.", *13*, 73 (1933).
24. Hückel, E., „Phys. Z.", *26*, 93 (1925).
25. Birges, R. T., „Rev. Mod. Phys.", *13*, 233 (1941).
26. Owen, B. B., Brinkley, S. R., „Ann. New York Acad. Sc.", *51*, 753 (1949).
27. Fuoss, R. M., Onsager, L., „J. Phys. Chem.", *61*, 668 (1957).
28. Fuoss, R. M., „J. Am. Chem. Soc.", *81*, 2659 (1959).
29. De Lingy, C. L., Luykx, P. F. M., Rehbach, M., Wineke, A. A., „Rec. trav. chim.", *79*, 699 (1960).
30. Gelsema, W. J., *Mesures de pH dans des mélanges eau-éthanol. Utrecht*, Koninklijke Drukkerij de Garde N.V. zaltbommel, 1964.
31. Oel, H. J., Strehlow, H., „Z. phys. Chem. (N.F.)", *4*, 89 (1955).
32. Milazzo, G., *Colloques C.N.R.S.*, Paris., *73*, 147 (1957).
33. Bonnemay, M., *C.R. VI Réunion C.I.T.C.E.*, Poitiers, Butterworth, 1955.
34. Bates, R. G., Bower, V. E., „J. Res. N.B.S.", New York. *53*, 283 (1954).
35. Haase, R., „Trans. Faraday Soc.", *49*, 724 (1953).
36. Pleskov, V. A., „J. fizik. Him.", *23*, 104 (1949).
37. Strehlow, H., „Z. Electrochem.", *56*, 827 (1952).
38. Bjerrum, N., Kirschner, A., „Kgl. Danske Videnskab. Selskabs Skrifter Naturvidenskab mat. Afdel.", *5*, 1 (1918).
39. Grube, G., Morita, T., „Z. Electrochem.", *38*, 117 (1932).
40. Berne, E., Leden, I., „Z. Naturforsch.", *8 A*, 719 (1953).
41. Armeanu, V., Luca, C., „Z. phys. Chem.", *214*, 81 (1960).
42. Luca, C., Magearu, V., Popa, G., „Anal. Univ.", Bucureşti. Chimie. *1*, 109 (1965).
43. Flengas, S. N., „Trans. Faraday Soc.", *51*, 62 (1955).
44. Rothbaum, H. P., „J. Electrochem. Soc.", *104*, 682 (1957).

Scanned with OKEN Scanner

45. Ferrell, E., Ridgion, J.M., Riley, H. L., „J. Chem. Soc.", 1440 (1934).
46. Hietanen, S., Sillén, L. G., „Arkiv. Kemi.", *10*, 103 (1956).
47. Anderegg, G., „Helv. Chim. Acta.", *40*, 1022 (1957).
48. Templeton, D. H., Watt, G. W., Garner, C. S., „J. Am. Chem. Soc.", *65*, 1608 (1943)
49. Burns, E. A., Hume, D. N. „J. Am. Chem. Soc." *78*, 3958 (1956).
50. Kivalo, P., Ekman, A. Suomen Kemistilehti. *29 B*, 139 (1956).
51. Valensi, G., Maronny, G., *Proc. 7-th Intern. Comm. Electroch. Thermod. and Kinet.*, London, Butterworths., 1957.
52. Butler, J. N., Hsu, P. T., Synnott, J. C., „J. phys. Chem.", *71*, 910 (1967).
53. Bjerrum, J., Nielsen, E. J., „Acta Chem. Scand.", *2*, 297 (1948).
54. Leden, I., „Z. phys. Chem.", *188 A*, 160 (160 (1941); *Potentiometrsk undersökning av några kadmiumsalters komplexitet*. Lund, Gleerupska Universitets-Bokhandeln, 1943.
55. Bates, R. G., „J. Am. Chem. Soc.", *60*, 2983 (1938).
56. Sillén, L. G., Liljeqvist, D. D., „Svensk. Kem. Tidskr.", *56*, 85 (1944).
57. Hershenson, H. M., Smith, M. E., Hume, D. N., „J. Am. Chem. Soc.," *75*, 507 (1953).
58. Vanderzee, C. E., „J. Am. Chem. Soc.", *74*, 4806 (1952).
59. Biedermann, G., „Arkiv. Kemi.", *9*, 277 (1956).
60. Nilsson, R. O., „Arkiv. Kemi.", *10*, 363 (1956).
61. Olin, A., „Acta Chem. Scand.", *11*, 1445 (1957).
62. Popa, G., Enea, O., Luca, C., „Revue Roumaine de Chimie.", *11*, 755 (1966).
63. Ianz, G. J., *Reference Electrodes*. New York, Academic Press, 1961.
64. Bates, R. G., *Electrometric pH Determination*. New York, Wiley, 1964.
65. Luca, C., *pH-ul şi aplicaţiile lui*. Bucureşti, Editura tehnică, 1964.
66. Harned, H. S., Owen, B. B., *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*. New York, Reinhold, pag. 499 şi 574, 1958.
67. Parela, T. O., Suomen Kemistilehti. *30 B*, 240 (1957).
68. Mac Innes, D. A., *Principles of Electrochemistry*. New York, Reinhold, 1939.
69. Bates, R. G., „J. Res. N.B.S.", New York. *68 A*, 179 (1962).
70. Greeley, R .S., Smith, W. T., „J. Phys. Chem.", *64*, 652 (1960).
71. Dole, M., *The Glass Electrod*, New York, Wiley, 1941.
72. Nicolski, B., „J. fizik. Him.", *32*, 19 (1958).
73. Jordan, D. O., „Trans. Faraday Soc.", *34*, 1305 (1934).
74. Bates, R. G., *The Glass Electrod*, New York, Wiley, 1966.
75. Materova, E., „Z. Fiz. Him.", *35*, 1258 (1961).
76. Morel, J., Séguela, P., Pariaud, J. C., Compt. rend. Acad. Science, Paris, *253*, 1326 (1961).
77. Hietanen, S., „Acta Chem. Scand.", *8*, 1626 (1954).
78. Kakihana, H., Sillén, L. G., „Acta Chem. Scand", *10*, 985 (1956)
79. Choppin, G. R., Chapoorian, J. A., „J. Inorg. Nucl. Chem.", *22*, 97 (1961).
80. Bates, R. G., „J. Res. N.B.S.", New York, *68 A*, 179 (1962).
81. Greeley, R. S., Smith, W. T., „J. Phys. Chem.", *64*, 652 (1960).
82. Milazzo, G., Bombara, G., „J. Electroanal. Chem.", *1*, 265 (1960).
83. Hills, G. J., Ives, D. J., „Nature", *165*, 530 (1950).
84. Britton, H. T. S., Welford, G., „J. Chem. Soc.", 1846 (1937).
85. Schwing, J. P., „J. Chim. Phys.", 491 (1964).
86. Hills, G. J., Ives, D. J., „J. Chem. Soc.", 311 (1951).
87. Schwabe, K., Hertzsch, R., „Z. Elektrochem.", *63*, 445 (1959).
88. Ianz, G. J., Taniguchi, H., „Chem. Reviews", *53*, 397 (1953).
89. Frohliger, J. O., Pflaum, R. T., „Talanta", *9*, 755 (1962).
90. Quintin, M., Pelletier, S., „J. chim. phys.", *53*, 226 (1956).
91. Vanderzee, C. E., Smith, W. E., „J. Am. Chem. Soc.", *78*, 721 (1956).
92. Britton, H. T. S., Jarrett, M. E. D., „J. Chem. Soc.", 1436 (1936).
93. Jahn-Held, W., Jellinck, K., „Z. Elektrochem.", *42*, 401 (1936).
94. Aditya, S., Prasad, B., „J. Indian Chem. Soc.", *30*, 213 (1953).
95. French, C. M., Hussain, C. F., „J. Chem. Soc.", 2211 (1955).
96. Luca, C., Magearu, V., Popa, G., „J. Electroanal. Chem.", *12*, 45 (1966).

Scanned with OKEN Scanner

97. Magearu, V., Luca, C., Teodorescu, M., „J. Elecrtroanal. Chem.", *12*, 148 (1966).
98. Berthon, G., Luca, C., „Chimie analytique," *49*(9), 452 (1967).
99. Luca, C., „Bull. Soc. Chim. France", *7*, 2556 (1967).
100. Magearu, V., Luca, C., Popa, G., „J. Electroanal. Chem.", *17*, 335 (1968).
101. Nair, V. S. K., Nancollas, G. H., „J. Chem. Soc.", 3703, 4144 (1958).
102. Evans, W. P., Monk, C. B., „Trans. Faraday Soc.", *51*, 1244 (1955).
103. Covington, A. K., Prue, J. E., „J. Chem. Soc.", 3690 (1955).
104. Luca, C., Iosif, E., Popa, G., Enea, O., „St. cerc chim.", *13*, 463 (1965).
105. Luca, C., Iosif, E., Popa, G., Enea, O., „Revue Roumaine Chimie", *10*, 481 (1965).
106. Lumb, R. F., Martell, A. E., „J. Phys. Chem.", *57*, 690 (1953).
107. Templeton, D. H., Watt, G. W., Garner, C. S., „J. Am. Chem. Soc.", *65*, 1608 (1943).
108. Stokes, J. T., Stokes, J. M., „Trans. Faraday Soc.", *41*, 688 (1945).
109. Noble, M. V., Garrett, A. B., „J. Am. Chem. Soc.", *66*, 231 (1944).
110. Luca, C., Magearu, V., Popa, G., „Anal. Univ.", Bucureşti. Chimie. *1*, 109 (1965).
111. Popa, G., Luca, C., Magearu, V., „Anal. Univ., "Bucureşti. Chimie, *1*, 65 (1965).
112. Luca, C., *Disertaţie*. Univ. Bucureşti (1960).
113. DeLingy, C. L., Rehbach, M., „Rec. trav. chim.", *79*, 727 (1960).
114. Schwabe, K., Geisler, H., „Electrochim. Acta.", *12*, 147 (1967).
115. Buchi, P. F., „Z. Elektrochem.", *30*, 443 (1924).
116. Migal, P. K., Grünberg, N. C., „J. anorg. Chem.", *66*, 727 (1961).
117. Nelson, I. V., Iwamoto, R. T., „Analyt. Chem.", *35*, 867 (1963).
118. Eckfeldt, E. L., Perley, G. A., „J. Electrochem. Soc.", *98*, 37 (1951).
119. Vinal, G. W., *Primary Batteries* (cap. 6). New York, Wiley, 1950.
120. Wosburgh, W. C., Guagenty, M., Clayton, W. J., „J. Am. Chem. Soc.", *59*, 1256 (1937).
121. Wosburgh, W. C., Derr, P. F., Cooper, G. R., Pittengill., „J. Am. Chem. Soc.", *61*, 2687 (1939).
122. Milazzo, G. *Electrochemistry, Theoretical Principles and Practical Applications*. Amsterdam, Elsevir Publishing Company, 1963.
123. Bjerum, J., Schwarzenbach, G., Sillén, L. G. *Stability Constants of Metal-ion Complexes*. Chem. Soc. London, Burlington House, 1964.
124. Luca, C., Berthon, G., „Bull. Soc. Chim. France", *2*, 432 (1968).
125. Magearu, V., Luca, C., „Bull Soc. Chim. France", Sub tipar, (1971).
126. Leden, I., „Vsensk. Kem. Tidskr.", *58*, 129 (1946).
127. Vanderzee, C. E., Rhodes, D. E., „J. Am. Chem. Soc.", *74*, 3552 (1952).
128. Ahrland, S., Chatt, J. Davies, N. R., Williams, A. A., „J. Chem. Soc.", 264 (1958).
129. Bjerrum, J., „Klg. Danske Videnskab Selskabs Mat-fys-Medd.", *21*, 4 (1944).
130. Fronaeus, S., „Acta Chem. Scand.", *5*, 139 (1951).
131. Ahrland, S., Chatt, J., Davies, N. R., Williams, A. A., „J. Chem. Soc.", 276 (1958).
132. Fronaeus, S., *Komplexsystem hos koppar*. Lund, Gleerupska Universitets — Bokhandeln, 1948).
133. Leden, I., „Vsensk. Kem. Tidskr.", *58*, 31 (1944).
134. Tomkinson, J. C., Williams, R. J. P., „J. Chem. Soc.", 2010 (1958).
135. Rossotti, J. C., Rossotti, H. *The Determination of Stability Constants*. New York, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., 1961.
136. Forsling, W. S., Hietanen, S., Sillén, L. G., „Acta Chem. Scand.", *6*, 901 (1952).
137. Hietanen, S., Sillén, L. G., „Acta Chem. Scand.", *6*, 747 (1952).
138. Anderegg, A., Schwarzenbach, G., „Helv. Chim. Acta.", *38*, 1940 (1950).
139. Schwarzenbach, G., Heller, J., „Helv. Chim. Acta.", *34*, 576 (1951).
140. Schwarzenbach, G., Heller, J., „Helv. Chim. Acta.", *34*, 1889 (1951).

Scanned with OKEN Scanner

141. Paterson, R., Bjerrum, J., „Acta. Chem. Scand.", *19*, 729 (1965).
142. Agren, A., „Acta. Chem. Scand.", *8*, 266 (1954).
143. Covington, A. K., Prue, J. E., „J. Chem. Soc.", 3696 (1955).
144. Bjerrum, J., *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*. Copenhagen, P. Haase and Son, 1941.
145. Calvin, M., Wilson, K. W., „J. Am. Chem. Soc.", *67*, 2003 (1945).
146. Irving, H. M,. Rossotti, H., „J. Chem. Soc.", 2904 (1954).
147. Quintin, M., Pelletier, S., „J. chim. phys.", *53*, 226 (1956).
148. Peschanski, D., Valadas-Dubois, S., „Bull. Soc. chim. France", 1170 (1956).
149. Badoz-Lambling, J., „Bull. Soc. chim. France.", 550 (1950).
150. Sirieix, A., Berthon, G., Luca, C., „Bull. Soc. Chim. France", *3*, 899(1970).
151. Benet, L. Z., Goyan, J. E., „J. Pharm. Sciences.", *56* 6, 665 (1967).
152. Ong, K. C., Robinson, R. A., Bates, R. G., „Anal. Chem.", *36*, 1971 (1964).
153. Woodhead, M., Paabo, M., Robinson, R. A., Bates, R. G., „Anal. Chem.", *37*, 1291 (1965).
154. Charlot, G., Badoz-Lambling, J. Trémillon, B., *Les réactons électrochimique*. Paris, Masson, 1959.
155. Pajdowski, L., „Wiadomosci chemiczne", *6*, 369 (1961).
156. Iatşimirskii, K. B., Vasiliev, V. P., *Instability Constants of Complex Compounds*. Oseford, Pergamon Press, 1960.
157. Heiyrovsky, J., Küta, *Tratat de polarografie*. Bucureşti, Editura Academiei R.P.R., 1959.
158. Kolthoff, I. M., Lingane, J. J., *Polarography*, New York, Interscience Publ., 1952.
159. Robin, J., *Introduction aux méthodes électrochimique*. Paris, Masson, 1967.
160. Vetter, K. J., *Elektrochemische Kinetik*, Berlin, Springer-Verlag, 1961.
161. Schmidt, H., von Stackelherg, M., *Modern Polarographic Methods*, New York, Academic Press. (1963).
162. Delahay, P., „J. Am. Chem. Soc.", *75*, 1430 (1953).
163. Heyrovsky, J., Küta, J., *Principles of Polarography*, New York, London, Academic Press. (1966).
164. Kontecky, J., „Coll. Cz. Chem. Comm.", *18*, 597 (1953).
165. Heyrovsky, J., *Polarographisches Praktikum.*, Berlin, Springer-Verlag, 1960.
166. Barker, G., Jenkins, I., Square wave polarography Analyst, *77*, 685 (1952).
167. Barker, G., *Square wave polarography and Some related techniques*, „Anal. Chim. Acta", *28*, 118 (1958).
168. Makashima, F., „Anal. Chim. Acta", *28*, 54 (1963).
169. Wood, D., Clark, R., „Analyst", *87*, 342 (1962).
170. Milner, G., *Recent developments in polarography*. Lecture series 1961, No. 3, editat de Royal Institute of Chemistry, Londra.
171. Barker, G., Foircloth, R., *Advances in Polarography*. Vol. I, Londra, Pergamon Press (1960).
172. Kontecky, J., „Coll. Cz. Chem. Comm.," *18*, 311 (1953).
173. Delahay, P., *New Instrumental Methods in Electrochemistry*. Londra, Interscience Publishers, 1954.
174. Weber, J., Kontecky, J., Koryta, J., *Proceedings of the 2nd Intern. Congress of Polarography*. Cambridge 1960, Londra, Pergamon Press, 1961.
175. Luca, C., Berthon, G., Alkalak, I., „Bull. Soc. Chim. France" (1969).
176. Lingane, J. J., „Chem. Review", *29*, 1 (1941).
177. Tomes, J., „Coll. Cz. Chem Com.", *9*, 81 (1937).
178. Pourbaix, M., *Thermodynamique des solutions aquenses diluèes*. Thése Delft. Béranger, Paris şi Liège, 1945.
179. Lavirson, E., „Bull. Soc. Chim. France", 2350 (1961).
180. Zuman, P., „Chem. Listy," *48*, 524 (1954).
181. Vlcek, A. A., „Chem. Listy", *47*, 1598 (1953).
182. Bewick, A., Fleishmann, M., „Electrochimica Acta", *8*, 89 (1963).

Scanned with OKEN Scanner

183. Tacussel, J., „Electrochimica Acta", *11*, 437 (1966).
184. Owen, B. B., Miller, R. C., Milner, C. E., Cogan, H. L., „J. phys. Chem", *65*, 2065 (1961).
185. Swindells, J. F., Coe, J. R., Godfrey, T. B., „J. res. Nat. Bur. Stand.", *48*, 1 (1952).
186. Shedlovsky, T., „J. Franklin Inst." *225*, 739 (1938).
187. Robinson, R. A., Stokes, R. H., *Electrolyte Solutions*. Londra, Butterworths, 1959.
188. Fuoss, R. M., Accascina, F., *Electrolytic Conductance*, New York, Interscience, 1959.
189. Spiro, M., „Trans. Faraday Soc.", *55*, 1746 (1959).
190. Stokes, R. H., „J. phys. Chem.", *65*, 1242 (1961); *67*, 511 (1963).
191. Harned, H. S., Owen, B. B., *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, New York, Reinhold, 1958.
192. Gilbert, J., „Bull. Soc. Chim. France," 882 (1951).
193. Jones, G., Bollinger, J., „J. Am. Chem. Soc.", *57*, 280 (1937).
194. Parker, J., „J. Am. Chem. Soc.", *46*, 312 (1924).

Scanned with OKEN Scanner

4

METODE OPTICE

Studiul calitativ şi cantitativ al echilibrelor în soluţie, a fost adesea efectuat pe baza măsurărilor absorbţiei energiei radiante, în urma interacţiunii cu diferitele specii chimice.

Dependenţa absorbţiei optice de concentraţie printr-un factor intensiv (coeficient de extincţie), caracteristic fiecărei specii absorbante, permite o determinare uşoară a concentraţiilor, mai ales în cazurile simple. Astfel, pentru cercetarea echilibrelor care conduc la formarea unui singur complex colorat, a fost mult utilizată varianta spectrofotometrică a metodelor generale prezentate în secţiunea 2.2.

Coexistenţa mai multor specii absorbante ridică problema evaluării contribuţiei fiecăreia la absorbţie, precum şi a ponderii relative pe care o reprezintă în echilibrul respectiv. Tratarea unor astfel de situaţii implică folosirea unor metode mai riguroase, a căror prezentare, împreună cu aspectele practice ale aplicării lor (aparatură, tehnică de lucru), constituie obiectul acestui capitol.

Întrucît modul de interacţiune al unei specii chimice (moleculă, ion etc.) cu radiaţia depinde de energia radiaţiei şi deci de lungimea de undă a acesteia, apare naturală clasificarea metodelor după domeniile spectrale.

Energia totală a unei molecule poate fi considerată ca o însumare a energiilor sale de rotaţie, vibraţie, electronică şi de translaţie. Mişcarea de translaţie are un caracter continuu (nu este cuantificată) şi nu intră direct în joc la emisia sau absorbţia radiaţiilor. Celelalte forme de energie sînt cuantificate: molecula poate avea numai anumite stări de rotaţie, vibraţie sau electronice, trecerea de la o stare la alta făcîndu-se prin absorbţie sau emisie de cuante de energie. Energiile de rotaţie ale moleculelor sînt mici, diferenţa dintre două stări (nivele) de rotaţie este şi ea mică, deci pentru a provoca tranziţii nu este nevoie de radiaţii cu energie mare. Considerabil mai mari sînt diferenţele între nivelele de vibraţie, iar între nivelele electronice diferenţele energetice cresc şi mai mult. Apare evident că pentru a realiza tranziţii electronice sînt necesare cuante de energii mult mai mari decît pentru a efectua celelalte tipuri de tranziţii. În consecinţă, o dată cu tranziţiile electronice au loc şi celelalte tipuri de tranziţii. Dimpotrivă, cuantele care au energii suficiente pentru a modifica energia de rotaţie a moleculei,

Scanned with OKEN Scanner

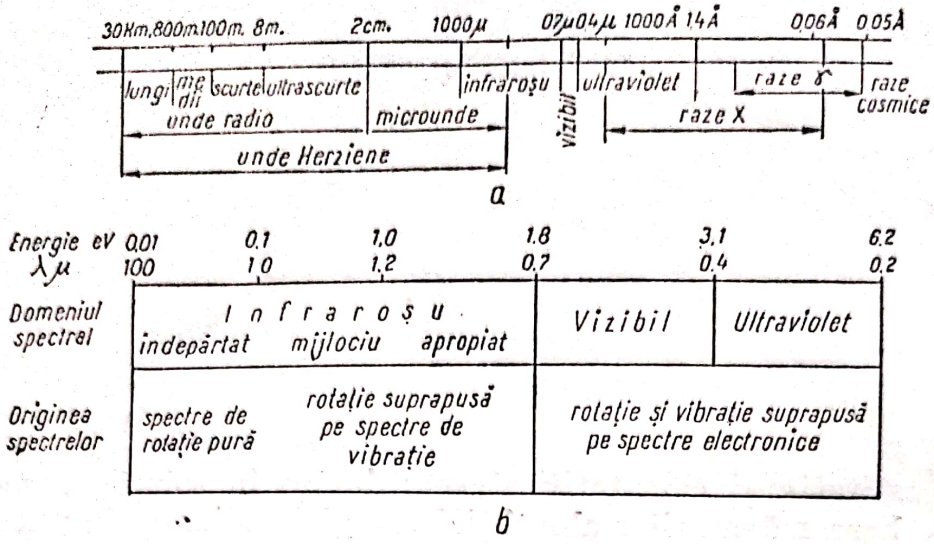


Fig. 4.1. *a* — Spectrul electromagnetic. *b* — Stările moleculare ce produc absorbția energiei radiante în diferite domenii spectrale.

nu produc treceri în alte stări de vibrație sau electronice. Cum diferitele tranziții pun în evidență caracteristici deosebite ale moleculei, studiul acesteia se face utilizînd radiații de anumite energii.

Împărțirea radiației electromagnetice în diferite domenii spectrale (v. fig. 4.1) este justificată și de diversele tehnici de producere, detectare și măsurare a radiațiilor.

Un spectru de absorbție al unei substanțe, este o distribuție ordonată, cu lungimea de undă, a energiei radiante absorbite.

În infraroșu, spectrele de absorbție se obțin cu radiații de energii cuprinse între 0,01 și 1,8 eV, capabile să producă numai mișcări de rotație sau rotație-vibrație. Pentru producerea de tranziții electronice, corespunzătoare spectrelor de absorbție în vizibil și ultraviolet, sînt necesare cuante de energii între 2 și 10 eV.

Interacțiunea radiațiilor cu moleculele sau ionii este condiționată de starea energetică a acestora, de natura și compoziția lor și, în funcție de acestea, vor fi absorbite numai radiații de anumite frecvențe.

Dacă modificarea absorbției radiațiilor cu lungimea de undă furnizează indicații privind calitatea speciei chimice, cantitatea ei va fi arătată de mărimea acestei absorbții, prin intermediul coeficientului de extincție. De aici rezultă posibilitatea utilizării acestor metode pentru a studia echilibrele în soluție, atît din punct de vedere calitativ, cît și cantitativ.

În același scop sînt folosite tot mai mult, în ultimii ani, unele metode spectroscopice moderne (de rezonanță magnetică electronică sau nucleară), ale căror tehnici au fost mult perfecționate. Uneori, acestea, împreună cu alte metode, ca cea a spectroscopiei Raman și polarimetriei, completează metodele spectrofotometrice în vizibil și ultraviolet.

Scanned with OKEN Scanner

4.1. SPECTROFOTOMETRIA ÎN VIZIBIL ŞI ULTRAVIOLET

4.1.1. GENERALITĂŢI

Pentru obţinerea unui spectru de absorbţie în domeniul vizibil şi ultraviolet sînt necesare radiaţii cu lungimea de undă cuprinsă între 750 mμ şi 100 mμ şi cu energii de 2—10 eV. Absorbţia unei cuante de energie radiantă produce tranziţii ale electronilor mai mobili ai moleculei pe nivele energetice superioare, totodată avînd loc modificări ale energiilor de rotaţie şi vibraţie.

Electronii de valenţă ai atomilor ce alcătuiesc molecula se pot situa, din punctul de vedere al legăturii chimice, pe diferiţi *orbitali lianţi*, *nelianţi* sau *antilianţi*. În stare fundamentală, molecula conţine un număr maxim de *orbitali* de legătură (*lianţi*) şi cîţiva *orbitali nelianţi*. Trecerea într-o stare excitată, caracterizată printr-un surplus de energie, face să apară mai mulţi *orbitali nelianţi* (care nu formează legături) şi *antilianţi* (de repulsie), cu energie mai ridicată (v. fig. 4.2).

Energia stării fundamentale şi diferenţa de energie faţă de o anumită stare excitată este caracteristică pentru fiecare moleculă, de unde rezultă un comportament diferit faţă de radiaţii, în funcţie de energia acestora, fapt care conduce la apariţia unor spectre de absorbţie caracteristice. Numărul mare de tranziţii posibile pe diferite nivele de rotaţie, vibraţie, electronice, căruia îi corespund tot atîtea linii, produce un aspect continuu, de bandă, al spectrelor de absorbţie. Structura fină a acestor spectre nu poate fi pusă în evidenţă decît rareori, utilizînd aparate cu putere mare de rezoluţie.

4.1.1.1. **Factorii ce influenţează absorbţia luminii.** a) *Structura.* Atomii unei molecule sînt legaţi între ei prin legături mai mult sau mai puţin puternice, electronii lor de valenţă fiind fixaţi într-o măsură mai mare sau mai mică în legăturile chimice. Este de aşteptat ca anumite grupări de atomi să posede electroni mai mobili, care să fie primii care vor trece pe nivele electronice excitate în cazul unui surplus de energie. Astfel de grupări ca:

$>C=C<$, $-C\equiv C-$, $>C=0$, $>C=N-OH$, $-COOH$,
$-C\equiv N$, $-N=N-$, $-N=0$, $-NO_2$.

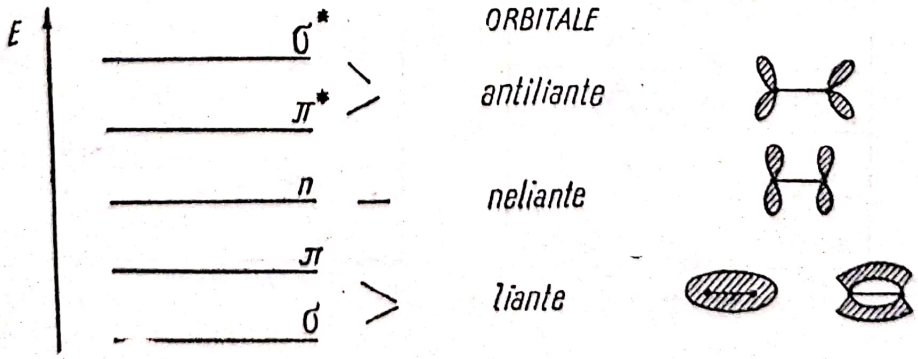


Fig. 4.2. Dispoziţia relativă a unor orbitale în funcţie de energie.

se numesc *cromofori*, deoarece prezența lor în compoziția moleculei face ca substanța să fie colorată. Ultimele grupări din seria de mai sus sînt cromofori puternici, conferind moleculelor în a căror compoziție intră o colorație intensă, spre albastru. Explicația este dată de mobilitatea mai mare a electronilor acestor grupări, ceea ce face ca stările excitate să fie apropiate de starea fundamentală și, ca atare, pentru a provoca tranziții sînt suficiente energii mici, corespunzătoare unor radiații cu lungime de undă mare. Absorbția unor astfel de radiații (spre roșu) produce o colorație a substanței în culorile complementare (spre albastru).

Orice modificare structurală produsă în moleculă și care mărește probabilitatea unei tranziții, are ca efect intensificarea absorbției și deci a culorii (efect *hipercrom*). Toate acțiunile prin care se diminuează intervalul dintre starea fundamentală și stările excitate au ca urmare deplasarea benzii de absorbție către lungimi de undă mai mari, datorită necesarului mai mic de energie (efect *batocrom*). În caz contrar, cînd pentru a trece molecula în stare excitată este nevoie de o energie mai mare, deplasarea benzii de absorbție are loc către lungimi de undă mai mici (efect *hipsocrom*). În figura 4.3 sînt ilustrate efectele *batocrom* și *hipercrom* la o serie de difenipoliene. Se poate observa cum concomitent cu conjugarea unui număr din ce în ce mai mare de grupări cromofore $>C=C<$, benzile de absorbție se intensifică și se deplasează din ultraviolet spre vizibil. De asemenea, efect *batocrom* pot avea și unele grupări de atomi cu electroni mai puțin mobili decît cei ai *cromoforilor*, cum sînt:

OH^-, $-NH_2$, Cl^-, F^-, Br^-, I^- etc. numite *auxocromi*. Acestea micșorează diferențele energetice dintre starea fundamentală și stările excitate, modificînd și intensificînd astfel acțiunea cromoforilor. Nivelele energetice electronice, caracteristice unui *cromofor*, sînt mult mai puternic influențate de restul moleculei decît nivelele energetice de vibrație și rotație.

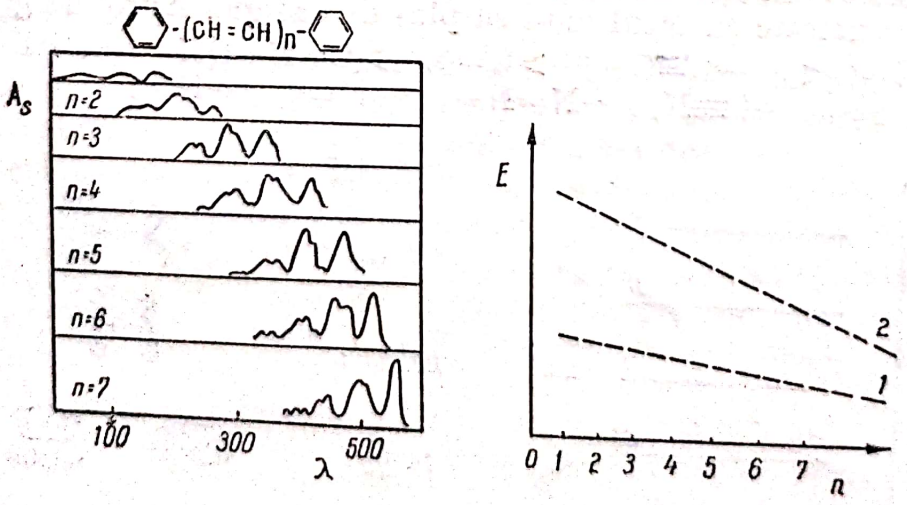


Fig. 4.3: *a* — Efectele conjugării mai multor cromofori asupra spectrului de absorbție al difenil polienelor. *b* — Variația energiei în stare fundamentală (*1*) și excitată (*2*) în funcție de numărul grupelor cromofore la difenil poliene.

Rezultă deci că interpretarea spectrelor de absorbţie în vizibil şi ultraviolet, în sensul determinării constituţiei moleculare, este mai dificilă decît a celor din infraroşu

b) *Formare de complecşi.* În combinaţiile complexe se stabilesc anumite interacţiuni între moleculele liganzilor şi ionul metalic central, interacţiuni care de multe ori au ca efect apariţia sau intensificarea culorii. Studiul spectrelor de absorbţie ale complecşilor reprezintă un mijloc important de cercetare a structurii, simetriei şi configuraţiei complecşilor. Explicarea apariţiei benzilor de absorbţie ale combinaţiilor complexe în domeniul vizibil şi ultraviolet, poate fi făcută numai pe baza teoriilor mecanicii cuantice.

După proveniență, benzile unui complex pot fi clasificate în:
— benzi datorite cîmpului liganzilor;
— benzi datorite transferului de sarcină (procese redox);
— benzi proprii liganzilor.

Benzile datorite cîmpului liganzilor sînt explicate prin efectele cîmpului creat de liganzi asupra stărilor electronice ale ionului metalic central. Aceste efecte se apreciază prin metodele de calcul ale *teoriei cîmpului cristalin* şi *teoriei cîmpului liganzilor*. *Teoria cîmpului cristalin* porneşte de la premisa unor interacţiuni pur electrostatice, între ionul metalic şi liganzi, care au ca efect scindarea termenilor energetici ai ionului metalic central şi deci apariţia unor benzi noi de absorbţie. Asimilarea liganzilor cu nişte sarcini electrice punctiforme, limitează această teorie numai la cazul complecşilor cu caracter ionic predominant.

În general, cîmpurile puternice ale liganzilor nu produc numai simpla scindare a orbitalilor ionului metalic central, ci şi o amestecare puternică a acestora, între ele şi cu orbitalii liganzilor. Rezultă că studiul teoretic al stărilor electronice şi al tranziţiilor electronilor între ele nu s-ar putea realiza decît pe baza unei teorii care să ţină cont de faptul că orbitalii interesaţi în tranziţii sînt delocalizaţi. *Teoria cîmpului liganzilor* ţine seama de configuraţia electronică a tuturor atomilor din complex şi atribuie apariţia benzilor de absorbţie din vizibil şi ultraviolet, tranziţiilor electronice între orbitalii moleculari ai complexului, rezultaţi din combinarea orbitalilor atomului metalic central cu orbitalii liganzilor.

Valoarea cîmpului liganzilor, caracterizată prin parametrul de scindare, este rezultanta mai multor efecte:
— perturbaţia pur electrostatică;
— efectul perechilor de electroni σ ce aparţin ligandului;
— efectul legăturii metal→ligand;
— efectul legăturii ligand→metal.

Mărimea contribuţiei fiecăruia din aceste efecte diferă după natura componenţilor şi simetria complexului (octaedrică, tetraedrică etc.).

Influenţa naturii liganzilor şi a ionului metalic central asupra benzilor de absorbţie ale complexului reiese clar din aşanumitele serii spectrochimice. Pentru liganzi, o astfel de serie:

$I^- < Br^- < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < H_2O < NH_3 <$ α, α′ dipiridil < *o*-fenantrolină $< CN^-$,

concordă cu descreşterea polarizabilităţii, datorită micşorării razelor atomilor ce alcătuiesc ligandul. Dacă într-un complex alcătuit dintr-un ion metalic central şi un ligand din seria de mai sus se înlocuieşte ligandul cu un altul situat mai la dreapta, în noul complex benzile de absorbţie se vor intensifica şi deplasa către lungimi de undă mai mari (efect *batocrom*). Un exemplu concludent este variaţia culorii de la albastru pal pentru acvoionii de Cu^{2+}, la albastru violet mai intens, cînd moleculele de apă sînt înlocuite prin cele de amoniac. Ordinea liganzilor într-o astfel de serie are un caracter relativ, fiind valabilă numai pentru un anumit ion metalic.

Serii asemănătoare ca de exemplu:

Mn II < Ni II < Co II < Fe II < V II < Fe III < Cr III < Co III pot fi alcătuite şi pentru ionii mai multor metale ce formează complecşi cu un singur ligand. Creşterea forţelor de polarizare de la stînga la dreapta în această serie face ca înlocuirea unui ion din complex cu un alt ion situat la dreapta lui, să aibă un efect mai puternic de scindare, deci o deplasare a benzilor către lungimi de undă mai mari (efect *batocrom*). La fel ca şi în cazul liganzilor, seriile spectrochimice ale ionilor metalici diferă de la un ligand la altul, datorită interacţiunilor reciproce.

Benzile datorite transferului de sarcină apar în spectrele compuşilor formaţi dintr-o grupă donoare de sarcini şi o alta acceptoare de sarcină şi au la bază procese redox fotochimice. În speţă, atunci cînd este absorbită lumina, un electron este transferat de pe un orbital liant pe un orbital antiliant, sarcina migrînd fie de la ionul metalic central la liganzi, fie invers. Transferul de sarcină are loc mai uşor în cazul complecşilor în a căror compoziţie intră ioni metalici ce pot trece în stări superioare de oxidare şi din liganzi ce se pot reduce, ca de exemplu complecşii Fe^{2+} şi Cu^{2+} cu α, α'-dipiridilul şi *o*-fenantrolina. De asemenea, reacţia redox fotochimică este favorizată de prezenţa în acelaşi complex a unor ioni metalici uşor reductibili la stări inferioare de valenţă şi a unor liganzi care să se poată oxida uşor. De exemplu, în cazul unor complecşi cu liganzi micşti, de tipul $[Cu(H_2O)_5X]^+$, în care $X = F^-$, Cl^-, Br^-, I^-, cedarea electronului este făcută de ligandul X. De notat că, datorită creşterii electropozitivităţii în seria $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$, înlocuirea F^- cu unul din ionii din dreapta lui duce la o deplasare a benzilor către lungimi de undă mai mari (efect *batocrom*). Intensitatea mare a benzilor cu transfer de sarcină explică aplicaţiile în chimia analitică a recţiilor ce conduc la formarea unor astfel de complecşi.

Benziile proprii liganzilor se modifică într-o măsură mai mare sau mai mică, atît ca poziţie cît şi ca intensitate, în urma reacţiei de complexare. Unii liganzi (de exemplu piridina) nu-şi schimbă structura electronică prin complexare astfel că benzile lor se modifică puţin datorită coordinării şi legăturii ion metalic-ligand. Alţi liganzi (de exemplu SCN^-), dimpotrivă, îşi modifică mult structura electronică, astfel că în complex benzile lor proprii nu mai pot fi recunoscute.

c) *Influenţa solventului.* Nivelele energetice electronice ale moleculelor pot fi sensibil modificate chiar şi de moleculele învecinate, ale unui solvent,

de exemplu. La trecerea în stare excitată, cauzată de absorbţia energiei radiante, momentul de dipol molecular descreşte. Interacţiunea dipol-dipol a unui solvent polar, avînd drept consecinţă o excitare parţială, va duce la o modificare corespunzătoare în spectrul de absorbţie. Trecerea moleculei absorbante dintr-un solvent polar într-un solvent nepolar va fi însoţită deci de o deplasare hipsocromă a unor benzi în spectrul de absorbţie. La trecerea dintr-un solvent în altul au loc schimbări ale proceselor de solvatare a moleculelor substanţei, precum şi ale asocierii lor prin legături de hidrogen. Energia electrostatică de solvatare furnizată de un solvent polar înseamnă o excitare parţială şi deci o deplasare batocromă.

Datorită faptului că în stare excitată unul din electronii legăturii de hidrogen trece pe un orbital neliant, electronul rămas nu mai poate menţine legătura de hidrogen şi aceasta se rupe. Energia de asociere se anulează deci cînd molecula nu mai este în stare fundamentală. Surplusul de energie rămas prin ruperea acestei legături reprezintă o deplasare hipsocromă (către albastru).

Într-un solvent nepolar (de exemplu, hexan), fenolul prezintă un spectru cu o structură fină, iar la trecerea într-un solvent polar (alcool etilic) are loc un efect hipocrom şi hipsocrom ca în figura 4.4.

Pentru a putea compara sau studia spectrul de absorbţie al unei substanţe este necesar deci să se indice în ce solvent a fost făcută dizolvarea acesteia. Desigur, la alegerea dizolvantului o problemă constituie şi transparenţa lui în domeniul spectral respectiv. Multe substanţe ca apa, etanolul, hexanul, heptanul, ciclohexanul, eterii, tetraclorura de carbon, benzenul, precum şi soluţiile apoase ale hidroxizilor, sulfaţilor, carbonaţilor sau halogenurilor metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase, nu prezintă absorbţie selectivă în regiunea vizibilă a spectrului. Întrucît aceştia sînt buni dizolvanţi şi nu au un spectru care să interfere cu cel al substanţei studiate, ei au fost folosiţi ca solvenţi în studiile de absorbţie a luminii în vizibil. Unii dintre aceşti solvenţi, mai ales cei polari, pot totuşi produce modificări ale spectrelor datorită schimbării structurii şi configuraţiei moleculare, sau chiar prin reacţie chimică directă. Aceste efecte nedorite pot fi eliminate prin utilizarea unor solvenţi nepolari, aceştia au însă proprietăţi dizolvante mai reduse în comparaţie cu solvenţii polari.

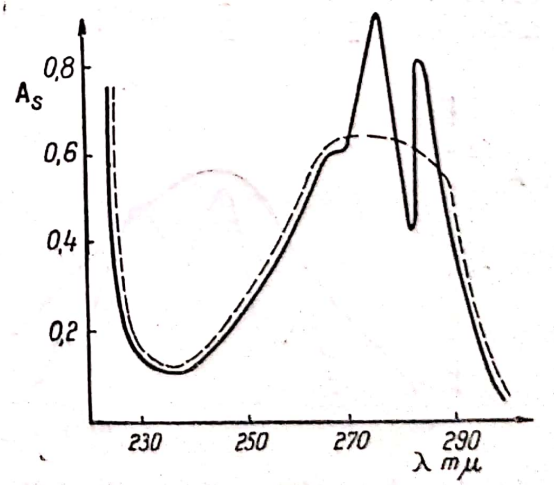


Fig. 4.4. Spectrul de absorbţie al fenolului în hexan (linie continuă) şi în alcool etilic (linie punctată).

O mare atenţie trebuie acordată purităţii substanţelor, întrucît urmele de impurităţi provoacă uneori schimbări mari în absorbţia luminii, fie prin contribuţie proprie, fie prin formarea unor compuşi puternic coloraţi.

d) *Influenţa pH-ului.* Moleculele unor substanţe colorate diferit, în formă

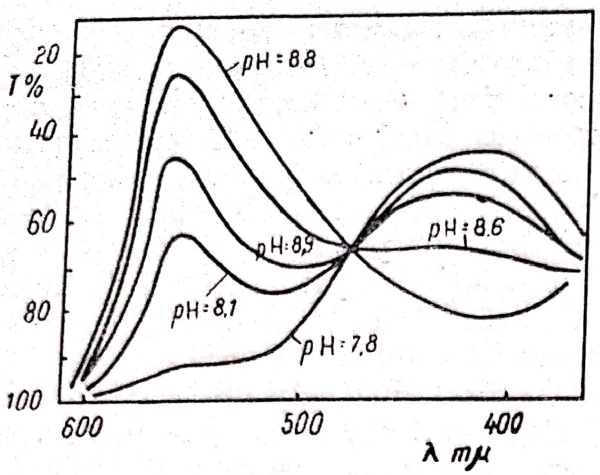


Fig. 4.5. Spectrele de absorbție ale roșului de fenol la diferite valori ale *p*H-ului ($c = 10^{-4}$ m).

disociată și în formă nedisociată, își schimbă foarte mult culoarea atunci cînd *p*H-ul soluției variază. Fenomenul este întîlnit adesea în cazul echilibrelor la care iau parte acizi sau baze slabe a căror disociere este regresată sau favorizată de concentrația ionilor de hidrogen prezenți în soluție. Pe această comportare se bazează de altfel și utilizarea unor asemenea substanțe ca indicatori acidobazici de *p*H.

Spectrele de absorbție ale unor echilibre dependente de concentrația ionilor de hidrogen, efectuate la mai multe valori ale *p*H-ului, au în anumite situații aspectul unor curbe care se intersectează în același punct (v. fig. 4.5). Acest punct de intersecție ce aparține tuturor curbelor $A_s = \varphi(\lambda)pH_1$, $A_s = \varphi(\lambda)pH_2$ etc. se numește *punct isosbestic* și indică un echilibru între două forme colorate (v. 4.1.2.1).

e) *Influența temperaturii*. Starea energetică a moleculei depinde într-o măsură apreciabilă de temperatură. La temperaturi foarte coborîte este de așteptat ca numărul de tranziții posibile să se micșoreze. Este vorba îndeosebi de tranzițiile privitoare la atomii din moleculă (de rotație, vibrație), astfel că aspectul spectrului capătă o structură fină (v. fig. 4.6). Chiar și

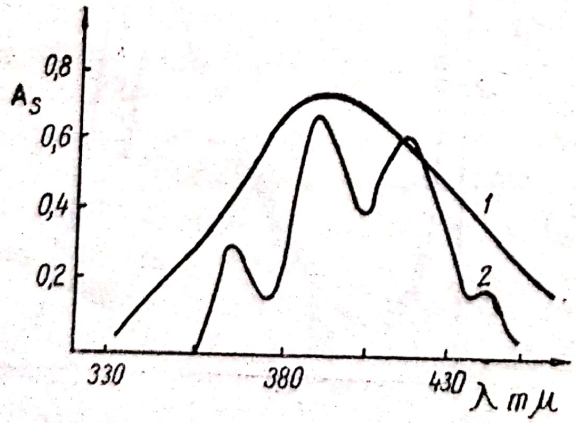


Fig. 4.6. Influența temperaturii asupra spectrului de absorbție al acidului dodecapentanoic
1 — +20°C; *2* — −196°C.

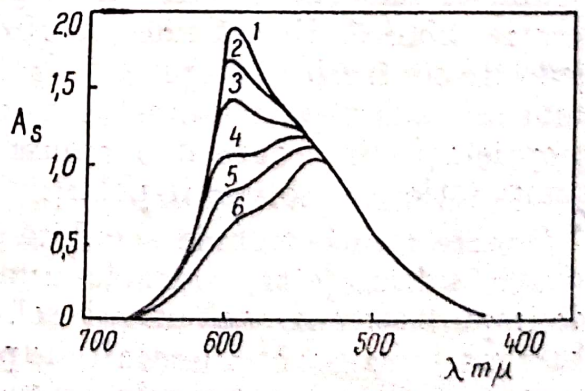


Fig. 4.7. Spectrul de absorbție al tioninei la diferite temperaturi:
$c = 3{,}5 \cdot 10^{-4}$ *m*: *1*) 50°C; *2*) 30°C; *3*) 10°C
$c = 3{,}5 \cdot 10^{-3}$ *m*: *4*) 50°C; *5*) 30°C; *6*) 10°C

variaţii mai mici de temperatură produc modificări în poziţia şi intensitatea benzilor de absorbţie, datorită schimbărilor petrecute în configuraţia moleculei şi în starea de asociere cu alte molecule. La o temperatură mai ridicată, în spectrul de absorbţie al tioninei (v. fig. 4.7) creşte intensitatea benzii monomerului (597 mμ), iar la scăderea temperaturii se intensifică banda dimerului (57 mμ).

f) *Influenţa iradierii*. Energia cuantelor cu o anumită lungime de undă provoacă în unele substanţe schimbări ireversibile prin oxidare sau descompunere. Cînd produsul poate exista în două sau mai multe forme izomere apropiate din punct de vedere energetic, poate avea loc trecerea reversibilă dintr-una în alta prin *efect fototropic*. Iradierea cu o radiaţie de lungime de undă egală cu cea absorbită produce o creştere a energiei moleculei, care în stare excitată poate avea aceeaşi energie cu a unei forme izomere. Un exemplu în acest sens îl constituie iradierea tioindigoului cu lumină galbenă, cînd se obţine produsul galben (forma cis). Procesul fiind reversibil, în cazul iradierii cu lumină albastră are loc trecerea la forma trans, colorată în albastru (v. fig. 4.8).

Este interesant de remarcat că atît în cazul deplasării echilibrului dintre două forme izomere sub influenţa iradierii cît şi a temperaturii, există posibilitatea apariţiei unui *punct isosbestic*, adică existenţa unei lungimi de undă la care ambele forme să interacţioneze identic cu radiaţia.

Din cele prezentate anterior, rezultă că factorii: temperatura, *p*H-ul, solventul, iradierea au o importanţă mare în ceea ce priveşte influenţa asupra spectrelor de absorbţie. Este deci necesar ca determinările spectrofotometrice să se efectueze în condiţii bine definite. De cele mai multe ori trebuie evitată variaţia acestor factori în timpul măsurărilor. Totuşi, uneori se pot trage concluzii utile asupra echilibrelor studiate tocmai din modificările survenite în spectru datorită variaţiei unora dintre aceşti factori (de exemplu *p*H, temperatură).

4.1.1.2. Determinări cantitative. Legile absorbţiei luminii. Studiul spectrelor de absorbţie în vizibil şi ultraviolet furnizează informaţii privitoare nu numai la structura şi calitatea unor molecule dar şi la cantitatea de

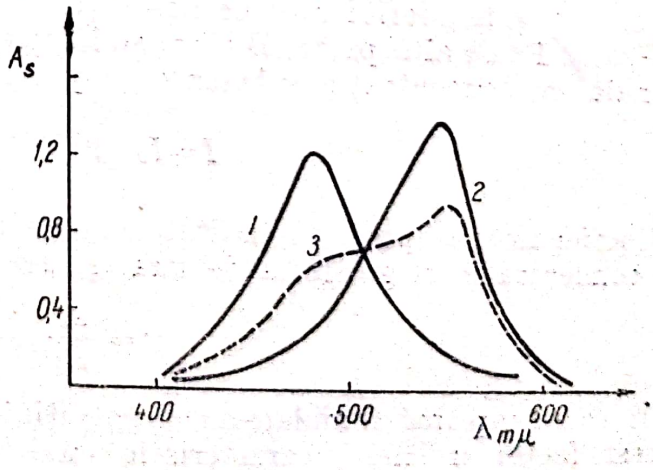


Fig. 4.8. Schimbarea spectrului de absorbţie al tioindigoului datorită iradierii:
1 – forma *cis*; *2* – forma *trans*; *3* – 66% forma *trans*.

substanţă dintr-un amestec, ceea ce dă posibilitatea cercetării echilibrelor din soluţie atît din punct de vedere calitativ cît şi cantitativ. Dacă datele privitoare la structura speciilor chimice respective nu sînt decît rareori suficiente pentru a trage concluzii finale, din cauza influenţelor multiple ce se exercită asupra benzilor de absorbţie ale cromoforilor, nu acelaşi lucru este valabil şi pentru măsurările cantitative de absorbţie. Datorită simplităţii în ceea ce priveşte aparatura şi tehnica de lucru, măsurările cantitative de absorbţie în vizibil şi ultraviolet au fost utilizate pe scară largă pentru determinarea concentraţiei de substanţă. La baza acestor determinări stau legile absorbţiei.

Dacă se consideră un flux de radiaţii de intensitate I_0 ce cad perpendicular pe peretele unei cuve cu soluţie, o parte I_r va fi reflectată, o cantitate I_a va fi absorbită, iar o altă parte I_t va trece prin soluţie. Se poate scrie:

$$I_0 = I_a + I_r + I_t. \qquad (1)$$

Cînd determinările se fac în condiţii experimentale cu aceeaşi reflexie (cu probă martor), intensitatea luminii transmise indică direct cantitatea de lumină absorbită. Absorbţia luminii de către soluţie este guvernată de două legi de bază date de B o u g u e r şi B e e r. Prima lege, atribuită deseori lui L a m b e r t, arată că straturi de grosimi egale absorb cantităţi echivalente din radiaţia incidentă în cazul aceleiaşi substanţe.

Dacă se consideră l ca fiind grosimea de strat, o porţiune dl din acesta va absorbi o cantitate dI. Se poate scrie:

$$-dI = I \cdot k' \cdot dl$$

şi, prin integrare,

$$\lg \frac{I}{I_0} = -k' \cdot l = A_S.$$

Această relaţie poate fi pusă şi sub forma:

$$I = I_0 \cdot 10^{-k' \cdot l} = I_0 \cdot 10^{-A_S},$$

în care k' este coeficientul de absorbţie al substanţei pentru radiaţia considerată. Pe de altă parte, B e e r stabileşte că absorbţia este direct proporţională cu concentraţia substanţei respective, adică $k' = e \cdot c$ şi deci:

$$I = I_0 \cdot 10^{-e \cdot c \cdot l} \qquad (2)$$

Coeficientul de proporţionalitate e este o absorbanţă specifică pe unitatea de concentraţie şi grosimea de strat şi are ca expresie raportul:

$$e = \frac{A_s}{c \cdot l}. \qquad (3)$$

În cazul exprimării molare a concentraţiei, pentru un strat l gros de 1 cm, acest factor intensiv, caracteristic unei anumite substanţe, se numeşte

coeficient molar de extincţie. El se exprimă în molecule-gram la litru şi depinde de lungimea de undă a radiaţiei absorbite şi de natura substanţei. Termenul $A_s = e \cdot c \cdot l$ este întîlnit în literatura de specialitate sub diferite denumiri şi notaţii: densitate optică (D, Δ), extincţie ($\mathcal{E}$, e), absorbţie sau absorbanţă optică (A_s) etc.

Prezentarea datelor se face de cele mai multe ori ca absorbţie (A_s) în funcţie de concentraţie, dar uneori absorbţia se redă prin transmisia procentuală. Aceasta, exprimată prin raportul $T = \frac{I}{I_0}$, se află într-o dependenţă logaritmică cu absorbţia optică $\left(\lg \frac{1}{T} = A_s\right)$. Dacă T se exprimă în procente ($T\% = T \cdot 100$), ea indică transparenţa soluţiei sau substanţei respective.

Concentraţia necunoscută se poate determina din măsurări de absorbţie, fie prin calcul cu ajutorul ecuaţiei (3), atunci cînd se cunoaşte coeficientul molar de extincţie e al singurei specii absorbante, fie grafic, cu ajutorul aceleiaşi ecuaţii reprezentată pentru concentraţii cunoscute de substanţă. Această reprezentare este o dreaptă a cărei prelungire trece prin origine (*v.* fig. 4.9).

Abaterile de la legea lui Beer pot avea cauze multiple, printre care: influenţa electroliţilor străini, variaţia gradului de disociere cu concentraţia, interacţiunea moleculelor între ele la concentraţii mari, variaţia indicelui de refracţie etc. Fiind o lege limită, aplicabilă în special pentru soluţii diluate, trebuie să se indice şi domeniul de valabilitate pentru fiecare caz în parte. Toţi factorii de natură să influenţeze spectrul de absorbţie, adică *p*H-ul temperatura, solventul, iradierea, pot produce deseori abateri mari şi din acest motiv ei sînt precizaţi în indicaţiile de lucru.

Erori importante se datoresc şi unor factori instrumentali ca:

— impuritatea radiaţiei (insuficient monocromatică);

— răspunsul neliniar al detectorului;

— măsurarea greşită a drumului optic l, provenită de la dimensiunile diferite ale cuvelor sau din reflexiile multiple pe faţadele acestora, avînd ca rezultat lungirea drumului optic efectiv;

— neparalelismul radiaţiei.

Primii doi factori sînt dependenţi de calităţile aparatului şi, în consecinţă, diminuaţi de progresul tehnic; pentru anihilarea ultimilor se folosesc probe martor.

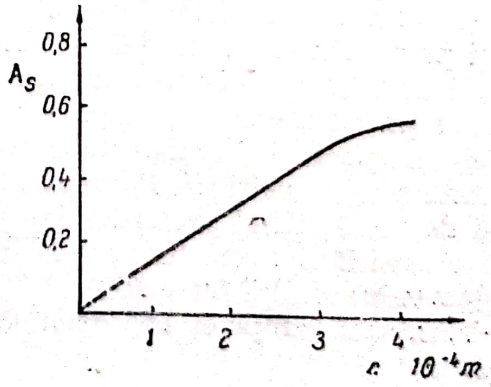


Fig. 4.9 Reprezentarea grafică a legii lui Beer.

Pentru măsurători cantitative privitoare la echilibrele în soluţie sînt deci necesare aparate corespunzătoare (monocromatoare) utilizate, ţinînd seama de o serie de precauţii legate de respectarea legii lui Beer. Totuşi, în cazul cînd în soluţie coexistă mai multe specii chimice, cantitatea de lumină absorbită de una din ele poate fi influenţată de natura şi concentraţia celorlalte. Cînd se schimbă compoziţia mediului, chiar dacă tăria ionică se menţine constantă, au loc modificări datorită variaţiei activităţii speciei absorbante.

Edificatoare în acest sens este creşterea absorbţiei unei soluţii ce conţine ioni de $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, SO_4^{2-} şi $[Co(NH_3)_6SO_4]^{+}$, cînd $NaClO_4$ folosit pentru menţinerea constantă a tăriei ionice se înlocuieşte cu $Mg(ClO_4)_2$. [1].

Coeficienţii de extincţie, deşi independenţi de concentraţie, sînt afectaţi de variaţia temperaturii şi a solvatării (atunci cînd se modifică mult concentraţia sau natura solventului). Este deci nejustificată folosirea datelor obţinute în anumite condiţii pentru calculele cantitative ale unor echilibre în alt solvent sau la altă temperatură. Cu toate acestea, luînd o serie de precauţii, determinările spectrofotometrice în vizibil şi ultraviolet ating precizia celorlalte metode fizico-chimice, ceea ce face propice utilizarea lor în determinări ale constantelor de stabilitate.

4.1.1.3. **Aparatură, tehnică de lucru.** În principiu, toate aparatele folositei pentru măsurarea absorbţiei optice în vizibil sau ultraviolet, au aceleaşi părţi constitutive:

- sursa de radiaţii;
- sistemul de dispersie şi izolare a radiaţiei (monocromatorul);
- cuvele pentru probe;
- detectorul radiaţiei transmise;
- instrumentul de măsură, eventual înregistrator.

Fiecare domeniu spectral, impune caracteristici proprii privind fiecare component, precum şi materiale şi tehnici de lucru specifice. Rezolvările tehnice variate, corespunzătoare anumitor scopuri şi performanţe ale aparatelor, fac să existe o mare diversitate de modele chiar şi numai pentru un anumit domeniu. Cum prezentarea tuturor acestor modele ar fi nu numai inutilă dar şi foarte dificilă, se vor examina numai caracteristicile principale ale elementelor constitutive.

Surse de radiaţii. Acestea trebuie să asigure pe tot domeniul spectral în care se lucrează o radiaţie de intensitate cît mai mare, astfel ca după absorbţia unei părţi din ea să treacă o cantitate uşor detectabilă şi măsurabilă. În practică, sursele existente au mai mult sau mai puţin aceste calităţi. Astfel, lampa cu mercur, deşi dă radiaţii cu intensitate mare, din punctul de vedere al spectrului emis este o sursă discontinuă cu minime şi maxime pronunţate ale intensităţii. Folosirea ei este limită la un domeniu îngust de lungimi de undă, fiind preferată lampa cu filament de wolfram. Cînd filamentul acestei lămpi este încălzit la incandescenţă, emite radiaţii intense pe întreg domeniul vizibil între 350 şi 1 000 mμ. Pentru ultraviolet, cel mai mult se întrebuinţează lampa cu hidrogen, care are un spectru continuu între 200 şi 400 mμ.

O condiţie importantă legată de menţinerea la valoare constantă a intensităţii radiaţiei emise este tensiunea de alimentare, motiv pentru care se folosesc stabilizatori speciali de tensiune.

Monocromatorul. Radiaţia emisă de sursă este focalizată cu un sistem optic adecvat, după care, cu ajutorul unei fante de intrare, se ia numai un fascicul îngust de radiaţii paralele, care este apoi supus dispersiei. Elementele care asigură dispersia radiaţiei cu lungimea de undă şi deci posibilitatea izolării ei spectrale, sînt prismele şi reţelele de difracţie.

Dispersia radiaţiei, incidente pe una din feţele prismei, este dependentă de dispersia materialului din care este confecţionată (deci funcţie de indicele de refracţie) şi de dimensiunea bazei prismei. Materialul utilizat trebuie să aibă o transparenţă cît mai bună pentru radiaţia respectivă (de exemplu, cuarţul pentru radiaţiile ultraviolete). Deoarece *puterea de rezoluţie* (definită de raportul $\frac{\lambda}{\Delta\lambda}$) este direct proporţională cu dimensiunile prismei, elementele de dispersie au dimensiuni cît mai mari, în limita posibilităţilor tehnice.

O mai bună dispersie a radiaţiei incidente este asigurată de reţelele de difracţie. Acestea constau dintr-un sistem de fante egale, paralele şi echidistante, alternate de zone opace. Reţelele de difracţie au avantajul unei dispersii mai bune şi al posibilităţii de utilizare în mai multe domenii spectrale. Deficienţele ridicate de luminozitatea lor mai mică au fost parţial înlăturate prin metalizarea suprafeţei, obţinîndu-se astfel *reţele de difracţie prin reflexie* cu luminozitate apropiată de a prismelor. Tendinţa de a introduce acest tip de reţea în monocromatoarele moderne este explicabilă avînd în vedere faptul că pentru a avea aceeaşi performanţă în separarea radiaţiilor ($\Delta\lambda=0{,}0002\mu$) este necesară o reţea de 5 cm cu 10 000 linii/mm sau o prismă de cuarţ cu o bază de 60 cm.

Pentru alegerea unei radiaţii de o anumită lungime de undă se roteşte elementul dispersiv cu ajutorul unui dispozitiv special, astfel ca radiaţia dorită să cadă pe fanta de ieşire. Părţile componente ale monocromatorului, fantele, sistemele de focalizare şi dispersie se aranjează astfel ca drumul străbătut de radiaţii să fie cît mai scurt, iar calităţile prismei sau reţelei cît mai deplin utilizate. O dispunere simplă a acestor elemente (*v.* fig. 4.10, *a*) nu foloseşte deplin posibilităţile prismei şi prezintă un drum optic lung, care în cazul necesităţii unei dispersii liniare mari duce la un aparat voluminos.

Sistemul W a d s w o r t h (v. fig. 4.10, *b*), deşi mai compact, are aceleaşi deficienţe cu excepţia celei privind volumul aparaturii. Fasciculul de radiaţii ce pătrunde prin fanta de intrare *1*, este paralelizat de o oglindă colimator *2*, iar prin intermediul oglinzii *3* parcurge o singură dată prisma *4*. Radiaţiile dispersate sînt focalizate de obiectivul *5* şi ies prin fanta *6*, parcurgînd astfel un drum optic destul de lung.

În sistemul Littrow (v. fig. 4.10, *c*) folosit în majoritatea aparatelor moderne, pentru o prismă de aceleaşi dimensiuni drumul optic este redus la jumătate, iar dispersia devine dublă. Dispozitivul Littrow în care oglinda *3* are dublu rol de colimator şi obiectiv de focalizare, constituie un sistem

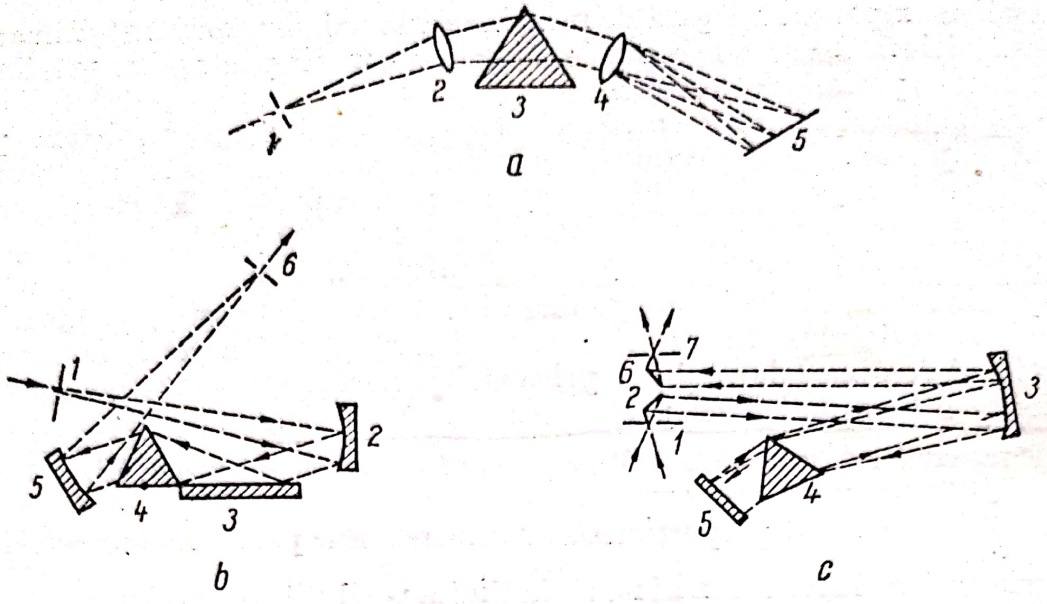


Fig. 4.10. Scheme de monocromator:
a — dispunere simplă; *b* — sistem Waldsworth; *c* — sistem Littrow.

autocolimator. Oglinda plană *5* face ca radiaţiile să treacă a doua oară prin prismă, astfel că sînt folosite deplin calităţile elementului dispersiv. Selecţionarea succesivă a diferitelor lungimi de undă la fanta *7* se face prin rotirea corespunzătoare a oglinzii *5*. Sistemul este adaptabil şi pentru reţea, în acest caz fiind suprimate prisma *4* şi oglinda *5*.

Izolarea spectrală a radiaţiei în aparatele mai vechi, colorimetre, era făcută cu ajutorul filtrelor care permit trecerea unui fascicul de radiaţii cu lungimi de undă apropiate, împiedicînd transmisia celorlalte. Filtrele sînt de două feluri: de absorbţie şi de interferenţă.

Pentru obţinerea unui *filtru de absorbţie* se alege un suport material potrivit (sticlă, gelatină, celofan, plastic) în care se absoarbe şi dispersează uniform un material filtrant adecvat. *Filtrele de interferenţă* sînt alcătuite prin depunerea pe o placă de sticlă a două filme metalice separate printr-un material neabsorbant. Între cele două straturi metalice, au loc reflexii multiple, grosimea stratului neabsorbant determinînd lungimea de undă a radiaţiei transmise.

Caracterisiticile şi performanţele diferitelor filtre sînt indicate de firmele constructoare, astfel că ele pot fi alese în funcţie de scopul urmărit. În general, deoarece culoarea probei analizate indică maximumul transmisiei, se alege un filtru complementar, de pildă albastru, în cazul unei soluţii colorate în galben. Uneori, pentru îngustarea benzii pînă aproape de monocromaticitate, se fac combinaţii de filtre. Utilizarea filtrelor impune schimbarea lor cînd se lucrează la alte lungimi de undă, deci face imposibilă înregistrarea automată a spectrelor de absorbţie. În aparatele moderne ele se folosesc uneori pentru purificarea de radiaţii parazite apărute prin diferite reflexii în aparatul spectral.

Cuve. Radiaţia monocromatică ce iese din sistemul optic, trece printr-o cuvă aşezată în dreptul fantei de ieşire. În multe aparate, din motive tehnice, radiaţiile sînt trecute prin cuva cu substanţă înainte de a intra în sistemul optic. Acest procedeu este uneori contraindicat, deoarece din multitudinea de radiaţii ce străbat substanţa de analizat, unele pot produce modificări ale acestei substanţe (v. 4.1.1.1). Cuvele sînt fabricate din materiale transparente în domeniul spectral în care sînt utilizate. Cele mai des utilizate pentru domeniul vizibil sînt cuvele de sticlă, iar pentru ultraviolet cuvele de cuarţ.

Datorită proporţionalităţii dintre absorbţie şi drumul optic, o importanţă majoră o are calibrarea grosimii cuvelor, impunîndu-se în acest sens o precizie foarte mare pentru a evita erorile sistematice la măsurarea absorbţiei optice.

Diferitele tipuri de celule, cu grosime fixă sau reglabilă, permit măsurări de straturi de cîţiva milimetri pînă la zeci de centimetri. În mod curent, se lucrează cu dimensiuni ale cuvelor de la 0,5 cm la 5 cm.

Ţinînd seama că măsurări de precizie mulţumitoare se efectuează între 0,1 şi 0,9 unităţi de absorbţie optică, rezultă că folosirea unor cuve potrivite permite măsurări între 0,02 şi 2 unităţi A_s.

Detectori de radiaţii. Acestea sînt instrumentele cu ajutorul cărora se decelează şi apreciază intensitatea radiaţiei transmise.

În colorimetrele mai vechi, pentru domeniul vizibil, se făcea comparaţia vizuală directă a două cîmpuri iluminate uniform, aparatele fiind astfel construite ca sistemul compensator să producă egalizarea iluminării. Deşi ochiul omenesc este sensibil la diferenţele culorilor şi la gradaţiile intensităţii lor, el are defectul de a fi subiectiv, limitat ca domeniu şi de a obosi uşor.

În aparatele moderne se folosesc celulele fotoelectrice care au meritul de a fi sensibile şi precise, de a da indicaţii rapide şi de a fi uşor adaptabile la sisteme înregistratoare. Există mai multe tipuri de celule fotoelectrice: *fotoconductive*, *fotovoltaice* şi *fotoemisive*.

Tipul fotoconductiv se bazează pe modificarea rezistenţei ohmice a unor substanţe ca sulfurile de plumb, seleniu, taliu, atunci cînd sînt iradiate. Rezistenţa lor variază în funcţie de intensitatea energiei radiante. Coeficientul ridicate de temperatură şi răspunsul încet au fost cauzele pentru care acest tip de celule s-au întrebuinţat rar.

O utilizare mai largă, motivată de o simplitate a circuitului şi de o rezistenţă mecanică bună, au celulele fotovoltaice. O celulă de acest tip conţine un *strat de baraj* care permite trecerea electronilor dislocuiţi din substanţa sensibilă la lumină, numai într-un singur sens. Practic ea este constituită dintr-un conductor în contact cu un semiconductor (de exemplu, un strat de seleniu aşezat pe un suport de fier) şi un filtru metalic de Au sau Pt depus pe seleniu (v. fig. 4.11, *a*). Radiaţiile străbat foiţa semitransparentă de metal nobil şi scot din stratul de seleniu electroni ce trec în mod unisens în conductorul de Au sau Pt, creindu-se astfel o diferenţă de potenţial proporţională cu intensitatea radiaţiei. Folosirea ca semiconductori a sulfurilor de Ag şi Tl a mărit mult sensibilitatea acestor celule. Totuşi, variaţiile curentului

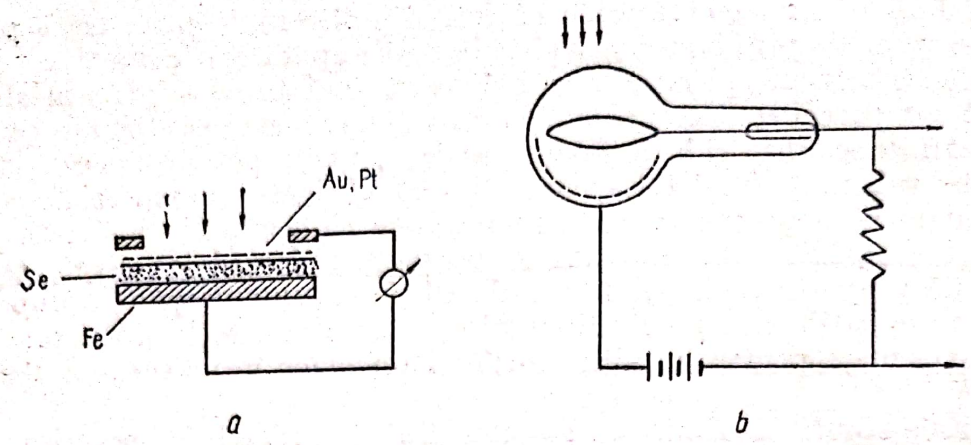


Fig. 4.11. Celule fotoelectrice:
a — cu strat de baraj; *b* — de tip fotoemisiv.

fotoelectric din cauza modificării temperaturii şi mai ales datorită expunerii mai îndelungate la lumină (oboseala celulei) au făcut ca preferinţele să se îndrepte către celulele de tip fotoemisiv. Acestea se bazează pe proprietatea unor metale ca K şi Cs de a emite electroni sub influenţa luminii. Metalul emiţător, depus în strat subţire pe pereţii interiori ai unui balon vidat, constituie catodul (v. fig. 4.11, *b*). Între el şi anod se aplică o diferenţă de potenţial, astfel că electronii emişi sub acţiunea energiei radiante sînt atraşi de anod, producîndu-se trecerea unui curent electric proporţional cu intensitatea iluminării. Avantajele sînt că acest curent poate fi amplificat, celula nu oboseşte la iluminare prelungită, este sensibilă la diferite domenii spectrale, iar răspunsul este prompt şi aproximativ liniar. Ca dezavantaje pot fi menţionate: necesitatea unei tensiuni suplimentare, dependenţa intensităţii curentului fotoelectric de tensiunea aplicată (fluctuaţiile curentului) şi scăderea cu timpul a sensibilităţii.

Alegerea unui tip sau a altuia de celulă se face ţinînd seama de concordanţa principalelor caracteristici ale ei cu scopul urmărit. În prospectul care însoţeşte orice instrument de acest fel se indică:

— *caracteristica spectrală* reprezentată prin curba variaţiei intensităţii curentului fotoelectric în funcţie de lungimea de undă;

— *sensibilitatea*, exprimată prin intensitatea curentului fotoelectric în μA per lumen;

— *pragul efectului fotoelectric*. În general, curenţii fotoelectrici au intensitate mică şi deci necesită instrumente sensibile de măsură.

Pentru măsurarea curenţilor foarte slabi, se folosesc astăzi din ce în ce mai mult, fotomultiplicatoarele. În aceste aparate, electronii smulşi de lumină din catod sînt accelerați de cîmpuri electrice exterioare şi bombardează un electrod vecin, smulgînd un număr mai mare de electroni care sînt, la rîndul lor, accelerați, şi bombardează electrodul următor etc.

De asemenea, în ultimul timp ,introducerea inregistrării automate a rezultatelor a uşurat mult măsurările.

Aparate spectrale. Elementele constitutive ale unui aparat spectral pot fi combinate în mod diferit, în funcţie de scopul urmărit. Astăzi s-a ajuns la o mare diversitate de modele.

Primele aparate, colorimetrele vizuale, aveau ca mijloc de separare a benzilor filtre interşanjabile, iar măsurările se efectuau prin compararea vizuală a iluminării a două cîmpuri.

Introducerea prismelor şi reţelelor de difracţie ca sisteme dispersive, a celulelor fotoelectrice ca detectori etc., a condus la apariţia unor aparate mult mai precise, spectrofotometrele. Precizia unor astfel de aparate a permis efectuarea unor studii mai pretenţioase, iar înregistrarea automată a rezultatelor, la efectuarea unui număr mare de determinări într-un timp scurt.

Deosebirile cele mai mari între spectrofotometre sînt întîlnite în special la partea optică, de care depinde de altfel şi perfermanţele aparatului (v. tabela 4.1).

Tabela 4.1

Caracteristicile şi componentele cîtorva spectrofotometre pentru vizibil şi ultraviolet[1]

	Unicam SP 500	Beckman B	General Electric
Domeniu	200—1000 mμ	320—1 000 mμ	380—700 mμ
Sursa	Lampă wolfram interşanjabilă cu lampa de hidrogen	Lampă de wolfram	Lampă de wolfram
Monocromator	Prismă Littrow de cuarţ	Prismă Féry de sticlă	2 prisme de sticlă
Fotometru	Nul optic	Nul optic	Sistem flicker. Nul optic
Celule	1—40 mm	1—50 mm	—
Lărgimea benzii	—	5 mμ	10 mμ
Detector	2 fotocelule: una sensibilă pentru roşu, alta pentru albastru	2 fototuburi: unul pentru roşu, altul pentru albastru	Fototub Z — 1454
Scală	Absorbantă	% Transmisie	% Transmisie
Reproductibilitate	Neînregistrator	Neînregistrator	Înregistrator
T, A_s	0,1 mμ —	0,5 mμ —	— 0,2%

[1] Datele au fost luate după prospectele firmelor producătoare.

Un aparat construit după o schemă generală asemănătoare cu a mai multor tipuri de aparate (*Beckman DU, Unicam SP 500, Uvispek*) este spectrofotometrul neînregistrator *P.M.Q.II* (v. fig. 4.12). Optica de cuarţ, precum şi cele două surse de radiaţii care pot fi folosite alternativ pentru vizibil sau ultraviolet îi dau posibilitatea să lucreze într-un domeniu relativ larg, de la 200 mμ la 1 000 mμ. Sistemul autocolimator conţine o prismă Littrow. Citirile se fac utilizînd un instrument de nul electric. Radiaţia produsă de o lampă cu hidrogen *1* sau wolfram *2*, este focalizată cu ajutorul oglinzii *3* pe fanta de intrare *4*. Oglinda *5* trimite radiaţiile la prisma *6*, care le dispersează şi le reflectă din nou spre oglinda *5*, de unde ajung la fanta de ieşire *7*. Radiaţia

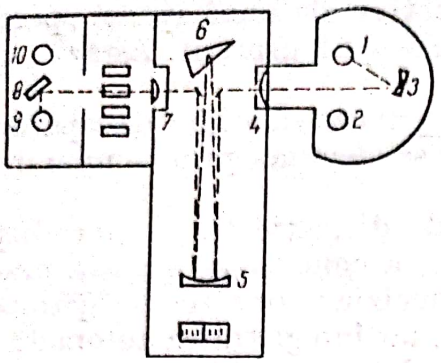


Fig. 4.12. Schema optică a spectrofotometrului PMQ II

aproximativ monocromatică ieşită din aparatul spectral trece printr-una din cele patru cuve care se pot schimba, după care o oglindă *8* o îndreaptă către dedectorul potrivit, fie pentru vizibil *9*, fie pentru ultraviolet *10*. Fotomultiplicatorul şi instrumentul de măsură permit citiri ale absorbţiei optice (A_s) cu o reproductibilitate de 0,1%. Pentru modificarea lungimii de undă, se roteşte prisma *6* printr-un sistem cu came, reproductibilitatea lungimii de undă fiind de 0,05 mμ.

Deşi foarte utile pentru determinări de precizie, aceste aparate neînregistratoare nu sînt comode cînd este necesar să se traseze un număr mare de spectre. Sînt de preferat în acest caz aparatele înregistratoare. Acest tip de aparate vor fi exemplificate prin modelul *Beckman D.B.* (v. fig. 4.13).

Cu acest aparat compact şi uşor de manipulat pot fi făcute măsurări ale absorbţiei sau transmisiei în vizibil şi ultraviolet de la 205 mμ la 770 mμ. Energia luminoasă furnizată de lampa de hidrogen *1* sau cu filament de wolfram *2* este dispersată de o prismă de cuarţ *3* de tip Littrow şi retransmisă de oglina colimatoare *4* către fanta de ieşire *5*. Printr-un sistem de oglinzi vibratoare *6* radiaţia monocromatică este trecută alternativ prin celula cu probă *P* şi cea de referinţă *R*. Radiaţia consta deci din pulsaţii alternative de energie, care ajungînd la fotomultiplicatorul *7* sînt transformate în pulsaţii de curent. Un dispozitiv magnetic sincronizat cu vibraţiile de 35 cicli/s ale

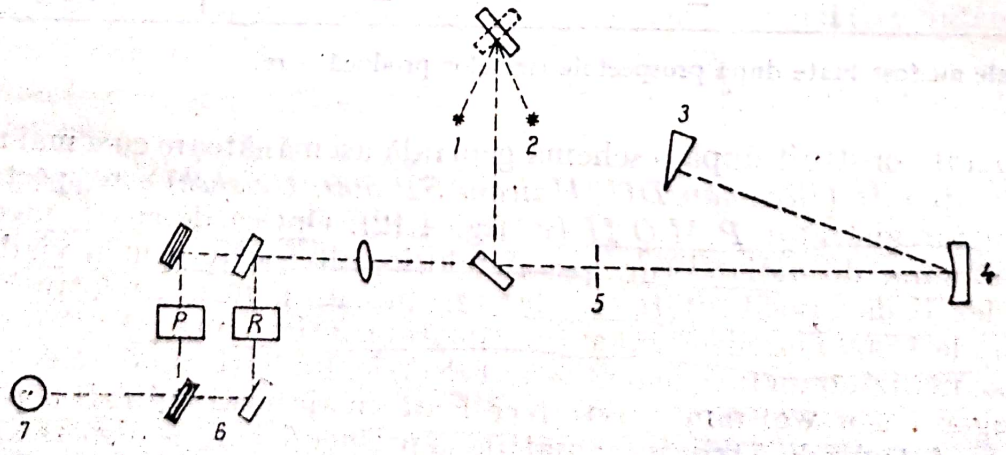


Fig. 4.13. Schema optică a spectrofotometrului Beckman DB

oglinzilor 6 separă pulsurile provenite de la proba de măsurat de cele provenite de la proba de referinţă.

Transmisia procentuală rezultă din raportul care se realizează automat al acestor pulsuri. Sistemul electric şi cel înregistrator permit înregistrarea transimsiei procentuale, precum şi citirea absorbţiei A_s sau transmisiei $T\%$ pe scala aparatului. Înregistrarea poate fi făcută la diferite viteze de derulare a hîrtiei, după cum este necesar ca o parte sau alta a spectrului să fie mai detaliat. Acest lucru poate fi realizat şi prin modificarea vitezei de schimbare a lugimii de undă. Marele avantaj al acestor aparate cu dublu fascicul este acela că modificările oglinzilor, ale lentilelor sau ale intensităţii sursei nu afectează măsurările, deoarece drumul optic şi intensitatea radiaţiei sînt practic aceleaşi, în orice moment, pentru ambele probe.

Reproductibilitatea măsurărilor efectuate cu modelul Beckman D.B. este de $\pm 1\%$ transmisie, iar rezoluţia poate ajunge la 0,3 mμ. Deşi performanţele sale sînt mai slabe ca ale altor aparate, precizia obţinută este suficientă pentru a putea fi utilizat intens în studiile calitative privind echilibrele în soluţie. În determinările cantitative de măsură a absorbţiei optice, la o anumită lungime de undă, este mai indicat să se folosească un aparat neînregistrator ca modelul *Zeiss P.M.Q.II.*

4.1.2. STUDIUL SPECTROFOTOMETRIC AL ECHILIBRELOR ÎN SOLUŢIE. DETERMINAREA COMPOZIŢIEI COMPLECŞILOR.

Studiul echilibrelor în soluţie prin metode spectrofotometrice este posibil atunci cînd reactanţii şi produsul reacţiei de echilibru au benzi de absorbţie în domeniul vizibil sau ultraviolet al spectrului. O situaţie favorabilă este aceea cînd un component al echilibrului prezintă o bandă de absorbţie care nu se suprapune în spectru cu benzile celorlalte componente, deoarece se poate măsura în principiu, concentraţia la echilibru a acestui component. Urmărind variaţia acestei concentraţii în funcţie de un anumit parametru impus experimental, se pot trage concluzii de ordin calitativ şi cantitativ asupra echilibrului studiat.

De cele mai multe ori însă benzile de absorbţie ale componentelor unui echilibru se suprapun parţial în spectru. Relaţiile matematice cantitative care se stabilesc în aceste cazuri pe baza măsurărilor optice conţin un număr mai mare de necunoscute şi calcularea constantelor de echilibru şi a coeficienţilor stoichiometrici este, ca atare, mai dificilă. În asemenea situaţii măsurările se fac în condiţii experimentale în care contribuţia la absorbţia măsurată a uneia dintre componente este predominantă în raport cu a celorlalte componente, iar calculele se efectuează neglijînd anumiţi termeni.

Intensitatea benzilor de absorbţie joacă de asemenea un rol important în metodele spectrofotometrice, mai ales atunci cînt condiţiile experimentale impuse de metodă sau chiar de solubilitate nu permit utilizarea unor soluţii prea concentrate. Dacă condiţiile experimentale ale metodei cer concentraţii mari pentru un component cu intensitate de absorbţie mare şi concentraţii mici pentru un component cu intensitate de absorbţie mică, acesta din urmă va fi greu de pus în evidenţă. Contribuţia sa la absorbţia măsurată devine

neglijabilă, ceea ce poate fi în funcţie de metoda aplicată, un avantaj sau un dezavantaj. Rezultă de aici necesitatea delimitării, mai întîi, a gamei de concentraţii în care componenţii unui echilibru în soluţie pot fi urmăriţi prin măsurări de absorbţie optică. În funcţie de gama de concentraţii stabilită pe baza spectrului de absorbţie al soluţiei se alege apoi metoda adecvată pentru determinarea coeficienţilor stoichiometrici şi a constantei de echilibru O serie de alţi factori ca *p*H-ul soluţiei, temperatura, solventul, trebuie de asemenea consideraţi în studiul echilibrelor chimice în soluţie. Aceşti factori pot influenţa direct echilibrul studiat şi de accea sînt menţinuţi de obicei la valori constante. De exemplu, atunci cînd reacţia formatoare de complecşi este influenţată de variaţia concentraţiei ionilor de hidrogen, *p*H-ul soluţiei se menţine constant cu ajutorul soluţiilor tampon.

4.1.2.1. **Puncte isosbestice.** Se consideră cazul a doi complecşi mononucleari formaţi ca urmare a unor echilibre de tipul:

$$B+A \rightleftharpoons BA \qquad (4)$$

$$BA+A \rightleftharpoons BA_2 \qquad (5)$$

şi se presupune că într-un domeniu spectral numai reactantul B şi complecşii BA şi BA_2 prezintă benzi de absorbţie. Cînd benzile acestor componenţi nu se suprapun, interpretarea măsurărilor de absorbţie optică făcute pentru determinarea coeficienţilor de extincţie şi a stabilităţii complecşilor este relativ uşoară. De cele mai multe ori, benzile de absorbţie se suprapun în diferite moduri: banda reactantului B cu a complexului BA, banda complexului BA cu cea a complexului BA_2 (v. fig. 4.14), banda reactantului B cu cea a complexului BA_2 sau chiar benzile tuturor componenţilor coloraţi B, BA şi BA_2 ai echilibrelor (4) şi (5). Rezultă că există anumite lungimi de undă la care $e_0=e_1$ sau $e_1=e_2$ sau $e_0=e_2$. La o lungime de undă la care $e_0=e_1=e'$, absorbţia optică poate fi scrisă ca:

$$\frac{A_s}{l}=e_0\cdot b+e_1[BA]=e'(b+[BA]), \qquad (6)$$

în care e' este valoarea coeficienţilor de extincţie a formelor colorate B şi BA la lungimea de undă considerată. Rezultă că valoarea absorbţiei optice dată

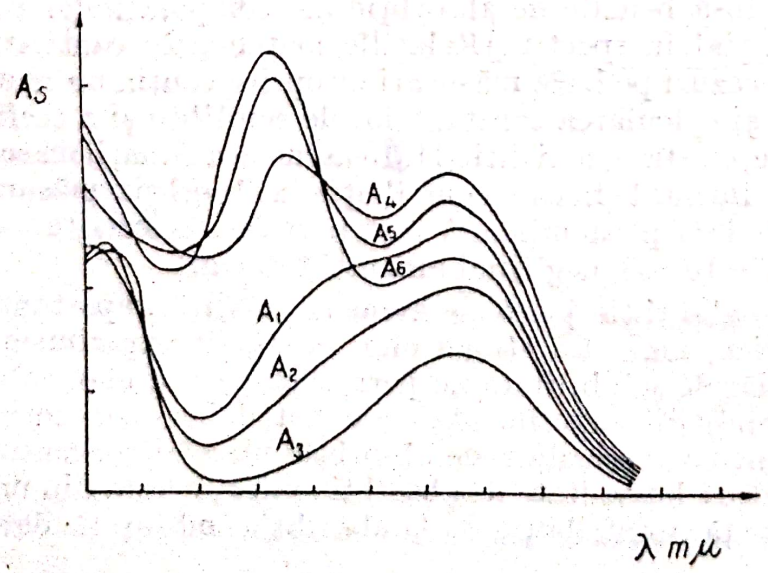


Fig. 4.14. Spectrele de absorbţie ale unor soluţii în care B=constant şi A=variabil.

de ecuaţia (6) nu se modifică atunci cînd variază raportul dintre concentraţia grupării centrale la echilibru şi concentraţia primului complex, cu condiţia ca:

$$b+[BA]=\mathbf{B}=constant. \tag{7}$$

Experimental, acest lucru se poate realiza preparînd o serie de soluţii în care concentraţia totală a componentei B rămîne constantă, iar concentraţia totală de component A neabsorbant este variabilă în anumite limite de concentraţie. În funcţie de concentraţia de component A adăugată, primul complex BA se formează într-o măsură mai mare sau mai mică. Dacă se trasează spectrele de absorbţie pentru o serie de astfel de soluţii, curbele se vor intersecta într-un punct (v. fig. 4.14). Acest punct de absorbţie egală, se numeşte *punct isosbestic* şi caracterizează echilibrul a două forme colorate. În cazul discutat fiind vorba de echilibrul dintre B şi BA, punctul isosbestic se găseşte la lungimea de undă la care $e_0=e_1$.

În mod similar se poate prepara o altă serie de soluţii, menţinînd concentraţia componentei B constantă şi variind concentraţia componentei A, astfel ca în domeniul respectiv de concentraţii a ligandului să aibă loc echilibrul (5). Atunci se poate scrie că:

$$\mathbf{B}=[BA]+[BA]_2=constant, \tag{8}$$

neglijînd concentraţia de reactant B la echilibru.

Deoarece există o lungime de undă la care $e_1=e_2=e''$, rezultă că spectrele de absorbţie ale seriei de soluţii ce îndeplinesc condiţia (8) se vor intersecta într-un punct în care:

$$\frac{A_s}{l}=e_1[BA]+e_2\cdot[BA_2]=e''([BA]+[BA_2])=constant. \tag{9}$$

Acest al doilea punct isosbestic (*v.* fig. 4.14), corespunzător lungimii de undă la care coeficienţii de extincţie ai complecşilor BA şi BA_2 au valoarea e'', caracterizează echilibrul (5).

De remarcat că nici condiţia (7) şi nici condiţia (8) nu pot fi îndeplinite riguros exact, deoarece formele colorate B, BA şi BA_2 coexistă simultan. Practic însă, în cazul condiţiei (7), contribuţia la absorbţie optică datorată complexului BA_2 este nulă. Le fel, condiţia (8) este realizată practic prin deplasarea echilibrului, astfel ca b să fie foarte mic şi deci şi contribuţia sa la absorbţia optică a soluţiei este foarte mică. Rezultă că, pentru obţinerea unui punct *isosbestic* este necesară atît existenţa unei lungimi de undă la care coeficienţii de extincţie ai celor două forme colorate să fie egali, cît şi găsirea unui domeniu de concentraţii în care suma concentraţiilor celor două forme în echilibru să fie constantă. Deci, dacă există o lungime de undă la care $e_0=e_2$, pentru a se putea obţine un punct isosbestic este necesar să se găsească un domeniu de concentraţii la care:

$$b+[BA_2]=\mathbf{B}=constant. \tag{10}$$

Condiţia (10) se realizează practic numai dacă în urma echilibrului (4) se formează un complex instabil BA, iar în urma echilibrului (5) un complex foarte stabil BA_2.

Scanned with OKEN Scanner

O altă situaţie este aceea în care, dintre speciile ce participă la echilibrele (4) şi (5) prezintă benzi de absorbţie suprapuse ligandul A şi complecşii BA şi BA_2. Există deci anumite lungimi de undă la care $e_A=e_1$ sau $e_1=e_2$ sau $e_A=e_2$, pentru găsirea cărora trebuie obţinute punctele isosbestice respective. Deoarece de data aceasta ligandul A este absorbant, iar gruparea centrală B nu absorbe în domeniul spectral respectiv, se alcătuieşte o serie de soluţii în care concentraţia ligandului A este menţinută constantă, iar cea a grupării centrale B este variată. În mod analog cu cazul anterior, într-un anumit domeniu de concentraţii ale componentului variabil B trebuie să se obţină:

$$\mathbf{A}=a+[BA]=constant, \tag{11}$$

pentru a avea un punct isosbestic la lungimea de undă la care $e_A=e_1$. Acest punct, caracterizează echilibrul între formele colorate A şi BA. Dacă şi $e_1=e_2$, condiţia pentru găsirea punctului isosbestic corespunzător echilibrului (5) este:

$$\mathbf{A}=BA+2\,[BA_2]=constant. \tag{12}$$

Practic, aceasta nu se poate realiza decît dacă cei doi complecşi BA şi BA_2 sînt foarte stabili. Un exces de ligand, care ar fi necesar pentru formarea unui complex mai puţin stabil, BA_2, ar implica prezenţa unei concentraţii apreciabile de ligand la echilibru a. În acest caz, punctul isosbestic nu se mai poate obţine, deoarece la absorbţia optică participă trei forme colorate A, BA, şi BA_2.

În exemplul ilustrat prin figura 4.14 sînt arătate două puncte isosbestice, corespunzătoare celor două echilibre (*4*)şi (*5*) a trei compuşi coloraţi. În general deci, un număr N_i de puncte isosbestice indică N_i echilibre a N_i+1 compuşi coloraţi. Totuşi, la complecşii cu mai multe benzi de absorbţie trebuie observat dacă punctele de intersecţie aparţin unui fascicul de curbe corespunzător aceluiaşi domeniu de concentraţii în component variabil (v. fig. 4.15). În acest caz, toate punctele de intersecţie se referă la acelaşi echilibru. Curbele

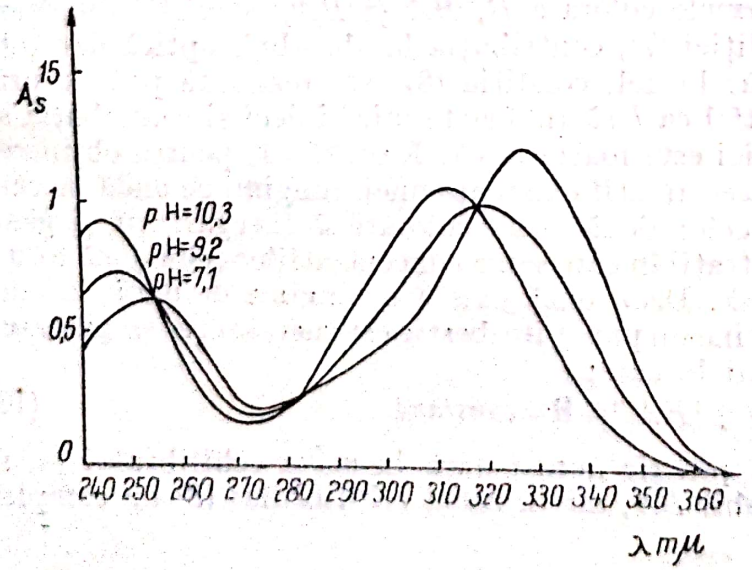


Fig. 4.15. Spectrele de absorbţie ale vitaminei B_6 la cîteva *p*H-uri. [45]

care trec printr-un punct isosbestic care caracterizează un anumit echilibru nu trec şi prin punctul ce caracterizează alt echilibru (v. fig. 4.14).

O mare importanţă pentru chimia soluţiilor în general şi în special pentru chimia analitică o au echilibrele protolitice. Echilibrele de disociere acid-bază şi cele de hidroliză, la care participă ionul de hidrogen, se întîlnesc în numeroase situaţii. Metoda punctelor isosbestice poate fi aplicată şi la studiul echilibrelor protolitice în soluţie, dacă sînt îndeplinite condiţiile cerute în cazul general. Una dintre aceste condiţii, aceea să nu absoarbă lumina componentul de concentraţie variabilă, este totdeauna îndeplinită deoarece ionul de hidrogen are coeficient de extincţie nul. De exemplu, la disocierea unui acid monobazic:

$$AH \rightleftarrows A + H, \tag{12}$$

cînd banda de absorbţie a formei nedisociate AH se suprapune cu banda formei disociate A, se poate obţine un punct isosbestic trasînd spectrele de absorbţie ale unei serii de soluţii care conţin aceeaşi cantitate totală de acid dar au pH-uri diferite. Punctul isosbestic obţinut, corespunzător lungimii de undă la care $e_A = e_{AH}$, caracterizează echilibrul (12). În acest mod au fost studiaţi un număr de indicatori acizi din clasa sulfonftaleinelor [2], produşii de hidroliză au U IV [3] şi Fe III [4] etc.

În unele cazuri, echilibrele protolitice sînt competitive cu reacţia principală formatoare de complecşi. Se cunosc numeroase situaţii în care valoarea pH-ului influenţează fie hidroliza cationilor metalici, fie disocierea liganzilor şi, prin aceasta, formarea de complecşi. Şi în acest caz, concentraţia ionilor de hidrogen poate fi folosită ca o variabilă convenabilă, datorită posibilităţilor practice de variaţie şi măsură a pH-ului. Totuşi, pentru obţinerea de puncte isosbestice, trebuie ca acel component a cărui concentraţie la echilibru este modificată prin schimbarea pH-ului, să nu absoarbă lumina. Dacă ambele componente B şi A participă la echilibre protolitice, nu apar puncte isosbestice la variaţia pH-ului, întrucît nu se respectă condiţia ca suma concentraţiilor formelor colorate în echilibru să fie constantă. În această situaţie se menţine constant pH-ul cu ajutorul soluţiilor tampon, iar drept variabilă se utilizează concentraţia componentei incolore B sau A.

O importantă deosebire în obţinerea punctelor isosbestice o are precizia cu care se măsoară absorbţia optică, deoarece de multe ori domeniul de existenţă al unui compus poate să fie limitat sau coeficientul său de extincţie mic, ceea ce duce la erori relative mari. În astfel de situaţii, intersectarea curbelor în punctul isosbestic este neprecisă. Punctele isosbestice neclare rezultă şi în cazul prezenţei unor echilibre secundare (de exemplu protolitice) comparative cu echilibrul studiat.

E. Kwiatkowski [5] foloseşte un procedeu original pentru a stabili cauzele apariţiei unui astfel de punct neclar, la sistemul cristal violet — HCl în metanol. După ce construieşte în mod obişnuit curbele absorbţiei optice la diferite concentraţii (v. fig. 4.16, *a*), el face reprezentarea sumei absorbţiilor decalate cu un anumit număr de lungimi de undă (v. fig. 4.16, *b* şi fig. 4.16, *c*), urmărind evoluţia punctului de intersecţie. Întretăierea tuturor

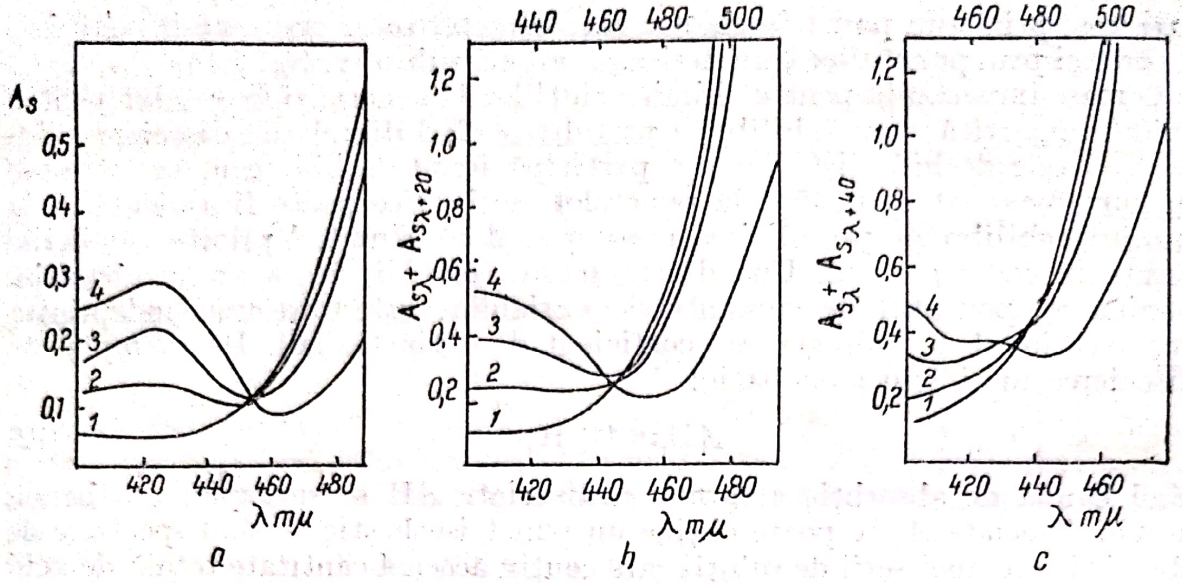


Fig. 4.16. Curbele: *a*) A_s—λ; *b,c*) $A_{s\lambda+n}$—λ, pentru sistemul cristal violet ($1{,}88 \cdot 10^{-5}$m) — HCl în metanol. Concentraţiile HCl: 1) 0,016 m; 2) 0,048 m; 3) 0,086 m; 4) 0,160 m.

curbelor în acelaşi punct indică existenţa unui punct isosbestic, care a apărut neclar datorită erorilor de măsurare a absorbţiei optice în apropierea lungimii de undă respective. Deplasarea uneia din curbe, ca în cazul figurii 16, *c*, indică existenţa unui alt compus colorat care face parte din alt echilibru.

Interesant de remarcat este faptul că se pot obţine puncte isosbestice la deplasarea echilibrelor datorită iradierii, temperaturii, reacţiilor de polimerizare etc. [6].

În general, punctele obţinute nu pot fi atribuite uneia sau altuia dintre echilibre decît după ce compoziţia complecşilor participanţi a fost stabilită printr-o metodă adecvată (v. 4.1.2).

Interpretarea datelor absorbţiei optice la lungimea de undă a punctului isosbestic pentru calculul constantei de stabilitate a echilibrului respectiv este discutată în 4.1.3.2.

Deosebit de utile în stabilirea poziţiei punctelor isosbestice sînt spectrofotometrele înregistratoare, care permit obţinerea directă a curbelor absorbţiei optice în funcţie de lungimea de undă.

Datele absorbţiei optice pot fi puse şi sub forma altor reprezentări grafice, mai puţin comod de realizat dar mai sugestive. Dacă se reprezintă grafic absorbţia optică măsurată la lungimea de undă a maximumului benzii unui compus, în funcţie de concentraţia de component variabil (de exemplu *A* sau H), rezultă una din curbele din figura 4.17. Prezenţa unui palier pe această curbă se datoreşte formării unui complex al cărui domeniu de existenţă este limitat de valorile concentraţiei de ligand ce corespunde pe grafic capetelor palierului. Măsurarea absorbţiei optice la lungimea de undă a maximumului benzii altui complex, duce la apariţia pe curba $A_{s\lambda}=\varphi(p\mathrm{H})$ a unui alt palier corespunzător complexului respectiv. Cînd la această lungime de undă absoarbe şi alt compus (deci benzile sînt suprapuse), pe curbă apar două paliere.

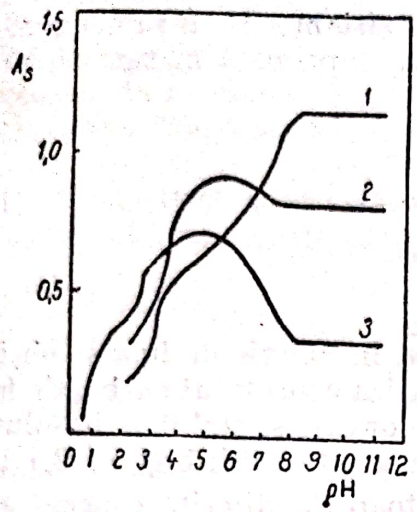


Fig. 4.17. Dependenţa A_s —— pH pentru sistemul FeIII —— acid sulfosalicilic. [31] Curbele: 1) λ=427 mμ; 2) λ=464 mμ; 3) λ=497 mμ.

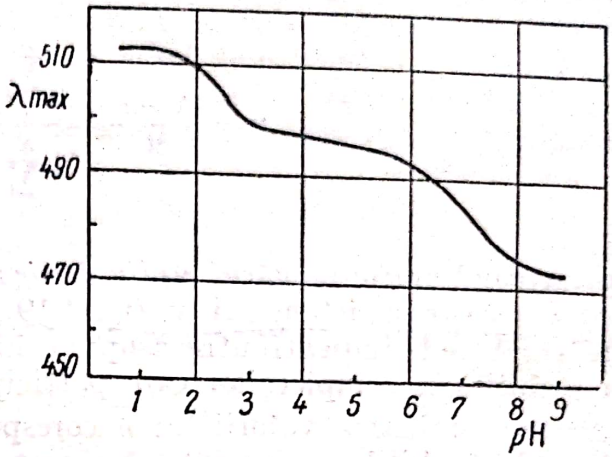


Fig 4.18. Dependenţa λ_{max} —— pH pentru sistemul Fe III —— acid sulfosalicilic[44].

Deci, cu ajutorul unor astfel de reprezentări se poate vedea dacă sînt mai mulţi complecşi în sistem şi domeniul lor de existenţă în funcţie de concentraţie. O altă posibilitate de a pune într-o formă sugestivă datele absorbţiei optice este aceea de a reprezenta lungimile de undă la care soluţia prezintă absorbţie maximă, atunci cînd concentraţia unui component variază. Rezultă o curbă ca aceea din figura 4.18, cu mai multe paliere, corespunzător fiecare cîte unui compus colorat. Numărul palierelor indică numărul de compuşi coloraţi din sistem, iar lungimea fiecărui palier, domeniul de existenţă al compusului corespunzător.

Pentru căutarea poziţiei punctelor isosbestice, este mai util să se facă întîi cîteva măsurări care să furnizeze date pentru reprezentările $A_s=\varphi(\mathbf{A})$ şi $\lambda_{max}=\varphi'(\mathbf{A})$. Din aceste grafice, este uşor să se stabilească domeniul de concentraţii în care trebuie adăugată componenta variabilă pentru a obţine punctul isosbestic corespunzător echilibrului respectiv. Totuşi, cînd măsurările se fac cu spectrofotometre înregistratoare, de cele mai multe ori se caută direct punctele isosbestice, trasînd spectrele de absorbţie pentru un număr mai mare de soluţii. Apoi, datele obţinute se reprezintă şi sub forma curbelor $A_s=\varphi(\mathbf{A})$ şi $\lambda_{max}=\varphi'(\mathbf{A})$ pentru a verifica şi completa indicaţiile furnizate de prezenţa unor puncte isosbestice pe curbele $A_s=f(\lambda)$.

4.1.2.2. **Funcţia de formare.** Se consideră un sistem de complecşi succesivi, formaţi ca urmare a unor echilibre de tipul:

$$\begin{aligned} B+A &\rightleftarrows BA \\ BA+A &\rightleftarrows BA_2 \\ BA_{N-1}+A &\rightleftarrows BA_N, \end{aligned} \qquad (13)$$

caracterizate cantitativ de constantele succesive totale de stabilitate $\beta_1, \beta_2 \ldots \beta_N$.

Pentru a caracteriza formarea unui astfel de sistem, J B j e r r u m a introdus noţiunea de *funcţie de formare* (v. 2.1.1.) exprimată matematic prin expresia:

$$\bar{n} = \frac{\mathbf{A} - a}{\mathbf{B}} = \frac{\sum_{1}^{N} n\,\beta_n \cdot a^n}{\sum_{0}^{N} \beta_n\, a^n}. \qquad (14)$$

Reprezentînd grafic *numărul mediu de liganzi* $\bar{n}$, în funcţie de lg a se obţine *curba de formare* a sistemului (v. fig. 4.19). Analiza aspectului curbei de formare, conduce la indicaţii utile asupra echilibrelor care se stabilesc în soluţie şi a stabilităţii complecşilor care participă la aceste echilibre (v. 2.1.1.). Pentru determinarea valorii lui $\bar{n}$ corespunzătoare la diferite concentraţii de ligand la echilibru a, se pot folosi metode potenţiometrice (v. 3.1.6.) sau spectrofotometrice.

În cazul construirii curbei de formare pe baza măsurărilor de absorbţie optică, este necesar ca legea lui B e e r să fie respectată de fiecare component colorat, iar ligandul A să nu absoarbă lumina în domeniul spectral respectiv. Ca şi în măsurările potenţiometrice, se lucrează într-un mediu cu tărie ionică ridicată, pentru ca variaţiile concentraţiei de ligand să nu producă şi o variaţie a tăriei ionice.

Pentru determinarea valorii lui $\bar{n}$ corespunzătoare unei anumite concentraţii de ligand la echilibru, se foloseşte metoda soluţiilor corespondente. Aceste soluţii au aceeaşi absorbţie optică şi deci aceeaşi concentraţie în complex, deşi sînt alcătuite prin amestecarea unor cantităţi diferite de reactanţi B şi A. Dacă pentru prima soluţie s-au folosit concentraţiile $\mathbf{A}'$ şi $\mathbf{B}'$, iar pentru a doua $\mathbf{A}''$ şi $\mathbf{B}''$, se poate scrie, ţinînd seama de ecuaţia (14), că:

$$\bar{n} = \frac{\mathbf{A}' - a}{\mathbf{B}'} = \frac{\mathbf{A}'' - a}{\mathbf{B}''}.$$

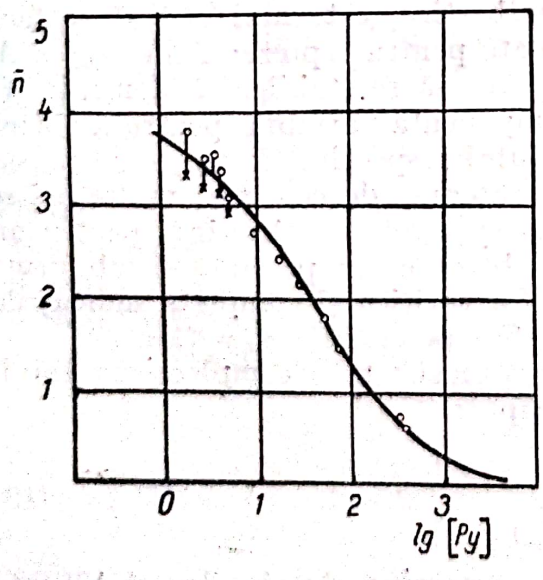


Fig. 4.19. Curba de formare pentru sistemul Cu II — Py, după *J.* B j e r r u m [7]

Perechea de valori $\bar{n}$ şi a se determină uşor cu ecuaţiile

$$\bar{n} = \frac{\mathbf{A}' - \mathbf{A}''}{\mathbf{B}' - \mathbf{B}''}$$

şi (15)

$$a = \frac{\mathbf{B}'\mathbf{A}'' - \mathbf{B}''\mathbf{A}'}{\mathbf{B}' - \mathbf{B}''},$$

care conţin numai mărimile stabilite experimental $\mathbf{A}'$, $\mathbf{B}'$ şi $\mathbf{A}''$, $\mathbf{B}''$. Practic, obţinerea soluţiilor corespondente se realizează prin două procedee: a) a) prin titrare colorimetrică şi b) cu ajutorul curbelor etalon.

Scanned with OKEN Scanner

a) În ambele cuve ale unui colorimetru se adaugă un volum egal dintr-o soluţie preparată prin amestecarea reactanţilor. Deoarece în fiecare din cuve concentraţia de complex este aceeaşi, nu va exista o diferenţă de absorbţie optică. Se adaugă apoi în una din cuve x cm³ de solvent, iar în cealaltă un număr y de cm³ de soluţie de reactant A, pînă se egalizează din nou absorbţiile optice. Pentru această pereche de soluţii, valoarea concentraţiei de ligand la echilibru va fi dată de relaţia:

$$a = \frac{\mathbf{A}\,y}{x+y},$$

care permite, cu ajutorul ecuaţiei (14), şi calcularea valorii corespunzătoare a lui $\bar{n}$.

Preparînd o serie de astfel de soluţii corespondente şi calculînd diferitele valori ale lui $\bar{n}$ şi a se construieşte curba de formare. Dacă nu se poate obţine egalizarea absorbţiei optice şi deci soluţii corespondente, înseamnă că formarea de complecşi nu se face după sistemul presupus [ecuaţia (13)] şi că apar alţi complecşi, eventual polinucleari.

b) Curbele etalon se construiesc măsurînd absorbţia optică la o anumită lungime de undă a unui număr de soluţii cu o concentraţie constantă de **B′** şi o cantitate variabilă de ligand **A**, cînd rezultă o curbă $\mathbf{A}_s/l \cdot \mathbf{B}' = f(\mathbf{A})_{\mathbf{B}'}$. Determinînd absorbţiile pentru alte soluţii cu o cantitate de B'' constantă şi cantităţi crescătoare de ligand A, se va obţine altă curbă $A_s/l \cdot \mathbf{B}'' = f(\mathbf{A})_{\mathbf{B}''}$ (v. fig.4.20). Din grafic se citesc valorile lui **B′** şi **A′** pentru care absorbţia optică este aceeaşi ca a soluţiei preparate cu concentraţiile **B″** şi **A″**. Apoi, cu relaţiile (15) se calculează valorile lui $\bar{n}$ şi a şi se reprezintă curba de formare.

Metoda curbelor etalon dă valori mai exacte pentru mărimile căutate decît titrarea colorimetrică. Posibilitatea aplicării unuia din aceste procedee şi obţinerea curbei de formare a sistemului indică în mod cert existenţa reală a echilibrelor presupuse [ecuaţia (13)]; în caz contrar, trebuie făcute alte scheme de formare a complecşilor succesivi, eventual care să conducă la complecşii polinucleari.

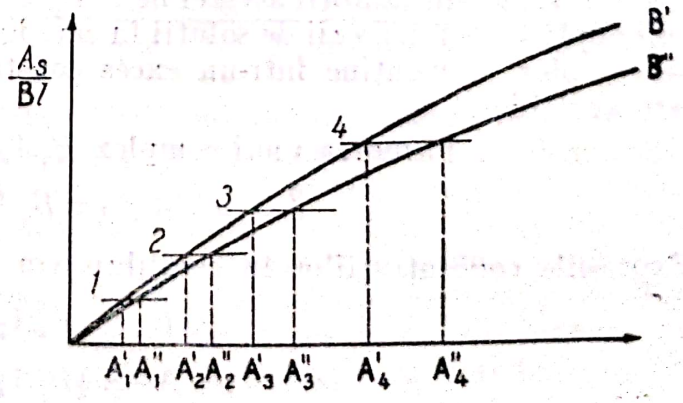


Fig. 4.20. Alegerea soluţiilor corespondente prin metoda curbelor etalon.

Curba de formare furnizează date privind mai ales complexul cel mai înalt (BA_N), numărul maxim de liganzi N ce poate fi coordinat, fiind indicat de palierul ce intersectează ordonata $\bar{n}$. La formarea de complecşi succesivi, numărul de liganzi legaţi în fiecare din complecşii succesivi, poate fi citit direct din curba de formare numai atunci cînd constantele de stabilitate succesive K_1, K_2. . . diferă apreciabil între ele. Dacă valorile lui K_1, K_2 . . . sînt apropiate, curba are forma unui S pe care nu se pot distinge porţiunile referitoare la un anumit complex intermediar.

Examinarea spectrelor de absorbţie ale complecşilor, existenţa unor puncte isosbestice, aspectul curbei de formare, furnizează o serie de informaţii calitative care trebuie verificate şi completate cu ajutorul unor metode riguroase, care să permită stabilirea compoziţiei complecşilor respectivi.

Cîteva metode grafice simple, bazate pe deplasare stărilor de echilibru sub influenţa variaţiei sau excesului unui constituent au fost deosebit de utilizate în practică, mai ales pentru studiul echilibrelor simple. Printre acestea se numără metoda variaţiilor continue şi metodele de analiză grafică logaritmică, ale căror variante spectrofotometrice au fost mult aplicate. Tratarea lor este făcută în cadrul metodelor generale (v. secţiunea 2.2.), datorită posibilităţii lor de aplicare la mai multe tipuri de măsurări (spectrofotometrice, potenţiometrice, conductometrice etc.).

Aici vor fi discutate numai acele metode prin care se stabileşte constituţia complecşilor, determinarea constantelor de stabilitate fiind obiectul părţii 4.1.3. Criteriile pentru alegerea uneia sau alteia din aceste metode sînt: felul complecşilor (mononucleari, polinucleari), tipul echilibrelor (simple, succesive, auxiliare) şi aspectul spectrului de absorbţie (componenţii au benzi separate sau suprapuse). În general, rezultate precise sînt obţinute pentru cazul formării unui singur complex BA_n, cînd în afară de reacţia formatoare de complex nu mai au loc şi alte reacţii de hidroliză, disociere sau formare de complecşi succesivi.

Aplicabilitatea acestor metode este condiţionată de găsirea unei lungimi de undă la care să absoarbă numai complexul, adică $e \neq 0$ dar $e_A = 0$ şi $e_0 = 0$. Uneori este posibilă o rezolvare şi în situaţia cînd unul din reactanţi absoarbe lumina (deci $e \neq 0$, $e_A \neq 0$ dar $e_0 = 0$ sau $e \neq 0$, $e_0 \neq 0$ dar $e_A = 0$) prin folosirea soluţiei reactivului absorbant ca probă martor.

4.1.2.3. **Metoda coeficienţilor unghiulari** A. E. Harvey şi D. L. Manning sînt autorii acestei metode [8] ce constă în măsurarea absorbţiilor optice ale unei serii de soluţii în care una din componentele formatoare de complex se menţine într-un exces constant, iar concentraţia celeilalte este variabilă.

Se consideră formarea unui complex B_qA_p ca urmare a echilibrului:

$$q\,B + pA \rightleftarrows B_qA_p. \tag{16}$$

Expresiile concentraţiilor la echilibru vor fi:

$$b = \mathbf{B} - q\,[B_qA_p]$$
$$a = \mathbf{A} - p\,[B_qA_p]. \tag{17}$$

Dacă $\mathbf{A} \gg \mathbf{B}$ reacţia formatoare de complex se deplasează mult în sensul formării complexului şi se poate aproxima că $b \approx 0$. Astfel, prima din ecuaţiile (17) devine:

$$[B_q A_p] = \frac{\mathbf{B}}{q}.$$

Ţinînd seama de legea lui B e e r şi lucrînd la o lungime de undă la care absoarbe numai complexul $B_q A_p$, rezultă:

$$A_s = e_{qp} \cdot l \cdot \frac{\mathbf{B}}{q}. \qquad (18)$$

Reprezentarea grafică a ecuaţiei (18) în coordonate A_s şi **B**, pentru diferite concentraţii din componentul B, este o dreaptă cu un coeficient unghiular Δ_1 (v. fig. 4.21). Din panta acestei drepte, exprimată prin relaţia

$$\operatorname{tg} \Delta_1 = \frac{e_{qp} \cdot l}{q},$$

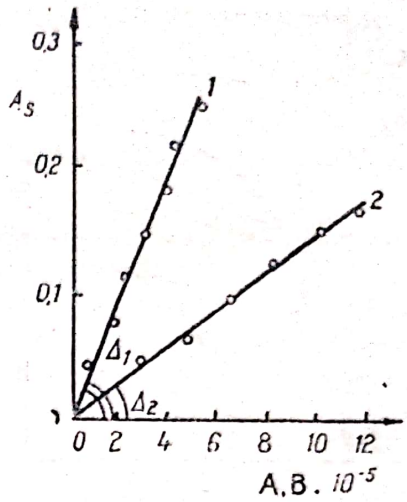


Fig. 4.21. Metoda coeficienţilor unghiulari aplicată la sistemul Fe III —— tiron [8]. 1) A_s —— **B** 2) A_s —— **A**

poate fi calculat coeficientul stoichiometric q în cazul cînd se cunoaşte coeficientul molar de extincţie al complexului. Procedeul invers, de menţinere a unui exces constant de B, prin variaţia concentraţiei componentei A, conduce la ecuaţia:

$$A_s = e_{qp} \cdot l \cdot \frac{\mathbf{A}}{p}, \qquad (19)$$

a cărei reprezentare grafică în coordonate A_s şi **A** este o dreaptă cu panta:

$$\operatorname{tg} \Delta_2 = \frac{e_{qp} \cdot l}{p}.$$

Deoarece în general nu este cunoscut e_{qp}, metoda este aplicabilă la complecşii mononucleari cînd $q=1$, iar coeficientul stoichiometric p se obţine din raportul:

$$\frac{\operatorname{tg} \Delta_1}{\operatorname{tg} \Delta_2} \equiv p. \qquad (20)$$

Aproximarea iniţială conform căreia echilibrul este considerat practic complet deplasat în sensul formării complexului, limitează aplicarea metodei numai la complecşii stabili.

4.1.2.4. **Metoda raţiilor molare**. Utilizînd metoda coeficienţilor unghiulari într-un domeniu mai larg de concentraţii J. H. Y o e şi A. L. J o n e s [9] au observat că de la o anumită cantitate de component variabil, aceşti coeficienţi îşi schimbă valoarea. Punctul de intersecţie al celor două ramuri de dreaptă constituie un moment important în formarea complexului, el indică de fapt la ce cantitate de component de concentraţie variabilă (**B**) a fost complexată în întregime cantitatea de reactiv de concentraţie constantă (**A**). Dacă în reprezentarea grafică se foloseşte ca variabilă raportul

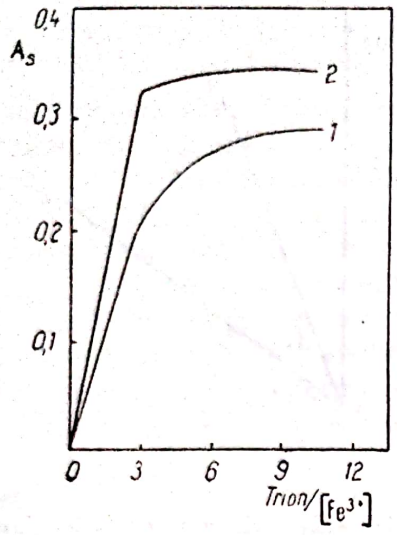


Fig. 4.22. Complexul de tip BA_3 format în sistemul Fe III — tiron la pH=9,6. Curbele: 1) fără adaos de electrolit; 2) cu adaos de electrolit; I=0,6 [9]

celor două concentrații, punctul de frîngere al dreptei va indica tocmai raportul de combinare, deci coeficienții q și p. Reprezentarea funcției $A_s=\varphi$ (**A**/**B**), dată în figura 4.22), permite aprecierea valorii lui p (sau $\bar{n}$ pentru complecșii mononucleari). Dacă complexul este singurul absorbant la lungimea de undă la care se lucrează, după formarea cantității maxime de complex, adică pe grafic după punctul de abscisă p**A**/q**B**, absorbția optică rămîne constantă.

Metoda s-a dovedit utilă pentru complecșii superiori de tip BA_n (n=4,5,6) la care metoda variațiilor continue nu poate preciza compoziția. O intersecție netă a dreptelor se obține numai pentru complecșii foatre stabili; la cei care disociază parțial, în locul intersecției se obține o curbă continuă, care face imprecisă localizarea abscisei corespunzătoare raportului stoichiometric. Uneori, pentru regresarea disocierii se adaugă un electrolit inert (v.fig. 4.22) indicațiile obținute astfel fiind mai precise decît cele ce rezultă cînd intersecția se realizează prin prelungirea porțiunilor liniare. Dacă se formează complecși succesivi, metoda este aplicabilă [10] numai cînd între constantele acestor complecși există relația:

$$\frac{K_{n_i-1}}{K_{n_i}} \geqslant 600\,\frac{K_{n_i}}{K_{n_i+1}}\,. \qquad (21)$$

Un alt dezavantaj este acela că în cazul unor anumite valori ale lui q și p nu se poate stabili dacă este vorba de un complex mononuclear sau polinuclear (de exemplu, dacă este BA sau B_2A_2).

Compoziția complexului poate fi uneori precizată pe baza valorii pantei dreptei $A_s=\varphi(\mathbf{A})_{\mathbf{B}=constant}$ în origine, sau a tangentei la curbă în acest punct. După E. K w i a t k o w s k i [11], dependența între inversul pantei curbei $A_s=\varphi(\mathbf{A})_{\mathbf{B}=constant}$ în punctul **A**=0 și $\frac{1}{\mathbf{B}}$ este o dreaptă numai în cazul cînd complexul are formula BA. Pentru un complex polinuclear B_qA, dependența inversului pantei va fi liniară numai în funcție de $\frac{1}{\mathbf{B}^q}$, iar forma curbei $A_s=\varphi(\mathbf{A})$ se transformă din convexă lîngă origine, în concavă. Practic se măsoară absorbția optică la serii de soluții preparate folosind concentrații fixe în exces de B și pentru fiecare din acestea, concentrații variabile de A. Se trasează apoi dreptele corespunzătoare și valorile pantelor acestora se reprezintă în funcție de $\frac{1}{\mathbf{B}}$, $\frac{1}{\mathbf{B}^2}\cdots\frac{1}{\mathbf{B}^n}$ și se observă pentru care din ele se obține o dreaptă.

Procedeul este laborios, dar poate fi util în cazurile cînd la inversarea rolului componenţilor, adică luînd exces din A şi cantităţi variabile de B pentru a construi curba $A_s=\varphi(\mathbf{B})_{\mathbf{A}=const.}$ se formează alt complex.

Atît metoda coeficienţilor unghiulari cît şi metoda raportului molar au fost aplicate în numeroase cazuri pentru determinarea compoziţiei complecşilor [12], [13], [14] etc.

4.1.2.5. **Metoda liniei drepte.** Propusă iniţial de E. A s m u s [15] pentru determinarea compoziţiei complecşilor slabi mononucleari, metoda a fost ulterior extinsă [16] şi la complecşii polinucleari. Se consideră formarea unui complex polinuclear B_qA_p după o reacţie de tip (16), pentru care constanta de echilibru este β_{qp}. Concetraţiile lui B şi A la echilibru vor fi:

$$b=\mathbf{B}-q\cdot[B_qA_p] \tag{22}$$

$$a=\mathbf{A}-p\cdot[B_qA_p]=\mathbf{A}-\frac{p}{q}(\mathbf{B}-b)\cdot \tag{23}$$

Dacă se lucrează la o lungime de undă la care absoarbe numai complexul, concentraţia acestuia, scoasă din legea lui B e e r, este:

$$[B_qA_p]=\frac{A_s}{e_{qp}\cdot l}\cdot \tag{24}$$

Combinînd ecuaţiile (22) şi (24) cu expresia lui β_{qp}, se obţine:

$$\left(\mathbf{B}-q\frac{A_s}{e_{qp}\cdot l}\right)^q a^p=\frac{1}{\beta_{qp}}\cdot\frac{A_s}{e_{qp}\cdot l}, \tag{25}$$

sare poate fi apoi dezvoltată în serie:

$$\mathbf{B}^q-\binom{q}{1}\cdot b^{q-1}\cdot\frac{q\cdot A_s}{e_{qp}\cdot l}+\binom{q}{2}b^{q-2}\left(\frac{q\cdot A_s}{e_{qp}\cdot l}\right)^2\cdots(-1)^q\left(\frac{q\cdot A_s}{e_{qp}\cdot l}\right)^q a^p=\frac{A_s}{\beta_{qp}\cdot e_{qp}\cdot l}. \tag{26}$$

$\binom{q}{1}, \binom{q}{2}\cdots$ sînt coeficienţi binomiali. Deoarece $\binom{q}{1}=q$, ecuaţia (26) poate fi scrisă şi astfel:

$$\frac{1}{a^p}=\mathbf{B}^q e_{qp}\cdot l\cdot\beta_{qp}\left[\frac{1}{A_s}+\binom{q}{2}(\mathbf{B}e_{qp}^q\cdot l)^2\cdot A_s-\binom{q}{3}(\mathbf{B}\cdot e_{qp}^q\cdot l)^3\cdot A_s^2+\right.$$
$$\left.+\cdots(-1)^q(\mathbf{B}\cdot e_{qp}^q\cdot l)^q\cdot A_s^{q-1}\right]-q^2\mathbf{B}^{q-1}\cdot\beta_{qp}. \tag{27}$$

Practic, se fac o serie de amestecuri în care concentraţia unui component este constantă şi în exces, iar a celuilalt pentru care trebuie determinat coeficientul (de exemplu **A** dacă îl vrem pe p) se modifică în mod continuu.

Pentru uşurinţă operatorie, A s m u s ia un volum constant v_0, de soluţie standard B, de concentraţie $\mathbf{B}_0$, şi volume variabile v de soluţie standard A, de concentraţie $\mathbf{A}_0$, şi după ce ajustează pH-ul şi tăria ionică, le aduce la acelaşi volum V. Concentraţiile rezultate vor fi deci:

$$\mathbf{B}=\frac{\mathbf{B}_0v_0}{V}\quad\text{şi}\quad\mathbf{A}=\frac{\mathbf{A}_0v}{V} \tag{28}$$

În situaţia unui exces constant de ion central B, se pot face aproximările $[B_qA_p] \ll \mathbf{A}$ şi $\mathbf{A} \approx a$, în urma cărora ecuaţia (27) în care s-au introdus valorile (28) devine:

$$\frac{1}{v^p} = \frac{\mathbf{B}_0^q v_0^q \mathbf{A}_0^p e_{qp} \cdot l \cdot \beta_{qp}}{V^{q+p}} X_q - q^2 \cdot \beta_{qp} \left(\frac{\mathbf{B}_0 v_0}{V}\right)^{q-1} \left(\frac{\mathbf{A}_0}{V}\right)^q. \quad (29)$$

În (29),

$$X_q = \frac{1}{A_s} + \binom{q}{2} \mathbf{B} \cdot e_{qp}^q \cdot l)^2 A_s - \binom{q}{3} (\mathbf{B} \cdot e_{qp}^q \cdot l)^3 A_s^2 + \cdots$$

$$\cdots (-1)^q (\mathbf{B} \cdot e_{qp}^q \cdot l)^q A_s^{q-1}, \quad (30)$$

Pentru echilibrul:

$$B + nA \rightleftarrows BA_n, \quad (31)$$

în care $q=1$, iar $p=n$, se ajunge la relaţia găsită de A s m u s pentru complecşii mononucleari:

$$\frac{1}{v^n} = \frac{\mathbf{B}_0 \cdot v_0 \cdot \mathbf{A}_0^n \cdot e_n \cdot l \cdot \beta_n}{V^{n+1} A_s} - \beta_n \left(\frac{\mathbf{A}_0}{V}\right)^n. \quad (32)$$

Reprezentarea grafică a ecuaţiei (32) în coordonate $\frac{1}{v^n}$ şi $\frac{l}{A_s}$ va fi o dreaptă numai pentru valorile reale ale lui n (v. fig. 4.23). Compoziţia complecşilor mononucleari poate fi determinată uşor şi precis, dar utilizarea metodei la complecşi polinucleari întîmpină dificultăţi. Într-adevăr, dacă se aranjează ecuaţia (30) ţinînd seama de ecuaţia (24) şi înlocuind funcţia X_q prin $Y_q/e_{qp} \cdot l$ pentru a evita introducerea coeficientului de extincţie e_{qp}, se obţine:

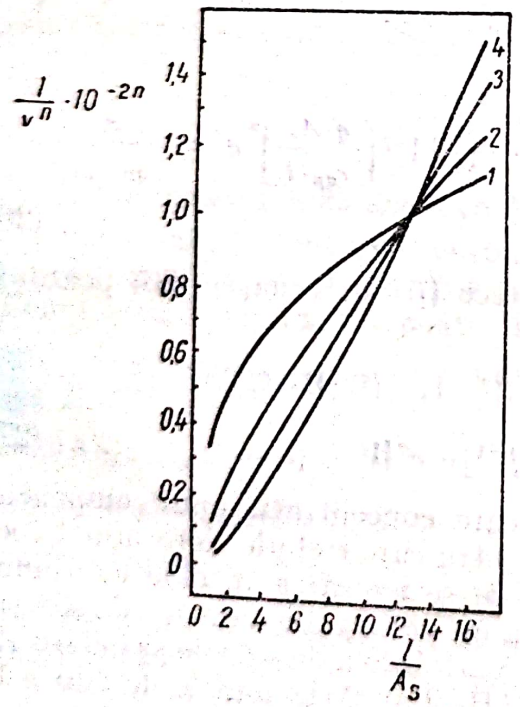


Fig. 4.23. Complexul de tip BA_3 format în sistemul Fe II—Py-2-aldehid-p-tolil. Curbele: 1) $n=1$; 2) $n=2$; 3) $n=3$ (real); 4) $n=4$

$$Y_q = \frac{1}{[B_qA_p]} + \binom{q}{2} \frac{q2}{\mathbf{B}^2} \cdot [B_qA_p] - \binom{q}{3} \frac{q^3}{\mathbf{B}^3} \cdot [B_qA_p]^2 + \cdots (-1)^q \frac{q^q}{\mathbf{B}^q} \cdot [B_qA_p]^{q-1}. \quad (33)$$

Cantitatea dominantă din expresia (33) este mărimea $\frac{1}{[BqA_p]}$, contribuţia termenilor următori fiind mică datorită valorii mici a lui $[B_qA_p]$ în raport cu $\mathbf{B}$. În consecinţă, forma şi poziţia curbelor obţinute la reprezentarea ecuaţiei (29) este determinată mai ales de valoarea lui p, astfel că pentru o valoare reală a acestuia se va obţine o dreaptă indiferent de q. Rezultă,

aşa cum a sugerat şi A s m u s, că metoda nu poate face distincţie între complecşii de tip mononuclear BA_n şi polinuclear B_qA_p. Desigur, după ce a fost determinat p folosind un exces constant de B, se poate determina şi q, utilizînd un exces constant de A şi cantităţi variabile din celălalt component. Acest procedeu însă poate duce adesea la concluzii greşite, deoarece compoziţia complecşilor poate să nu rămînă aceeaşi cînd se ia un component sau altul în exces, după cum a fost demonstrat practic la sistemul Fe III — chromazurol S [17].

O variantă interesantă a metodei liniei drepte a fost găsită de F. J. L a n g m y h r şi A. H o l m e [16], care ocoleşte această dificultate folosind pentru determinarea ambilor coeficienţi excesul aceluiaşi component. Procedeul implică două variante care se completează reciproc, bazate pe reprezentarea grafică a unor ecuaţii ce derivă din (25).

a) În prima variantă se menţine constantă concentraţia de reactant B în exces şi se modifică crescător concentraţia de A, variaţie pentru care concentraţia complexului se apropie de limita superioară:

$$\lim_{\mathbf{A}\to\infty} [B_qA_p] = \frac{\mathbf{B}}{q}.$$

Acesteia îi corespunde o absorbţie optică maximă A_s^0. Din această limită, împreună cu ecuaţia (24), rezultă:

$$[B_qA_p] = \frac{\mathbf{B}\cdot A_s}{q\cdot A_s^0}. \tag{34}$$

Cu ajutorul ecuaţiilor (22), (23) şi (34) înlocuite în expresia lui β_{qp} se obţine:

$$\beta_{qp} = \frac{\dfrac{\mathbf{B}\cdot A_s}{q\cdot A_s^0}}{\left(\mathbf{B}-\dfrac{A_s}{A_s^0}\mathbf{B}\right)^q\left(\mathbf{A}-\dfrac{p}{q}\dfrac{A_s}{A_s^0}\mathbf{B}\right)^p}, \tag{35}$$

care mai poate fi scrisă şi

$$\frac{1}{a^p} = \frac{1}{\left(\mathbf{A}-\dfrac{pA_s}{qA_s^0}\mathbf{B}\right)^p} = \beta_{qp}\cdot q\cdot \mathbf{B}^{q-1}\left(1-\frac{A_s}{A_s^0}\right)^q\frac{A_s^0}{A_s}. \tag{36}$$

Reprezentarea grafică a ecuaţiei (36) în coordonate $\frac{1}{a^p}$ şi $\frac{1}{A_s}$ seamănă cu cea dată în figura 4.24, *a*, coeficientul ales fiind cel pentru care se obţine o dreaptă. Spre deosebire de metoda lui A s m u s, în această variantă nu mai este necesară aproximarea $\mathbf{A}\approx a$, discutabilă chiar şi pentru complecşii slabi.

b) Varianta a doua se bazează pe variaţia componentei în exces **B**, menţinînd pe **A** constant. Valorile coeficienţilor q şi p vor fi în acest caz ale aceluiaşi complex B_qA_p care se formează în exces de **B**. Ecuaţia (36) scrisă în forma:

$$\frac{1}{a^{p/q}} = \frac{1}{\left(\mathbf{A}-\dfrac{pA_s}{qA_s^0}\mathbf{B}\right)^{p/q}} = (\beta_{qp}\cdot q\cdot \mathbf{B}^{q-1})^{1/q}\cdot\left(1-\frac{A_s}{A_s^0}\right)\left(\frac{A_s^0}{A_s}\right)^{1/q}, \tag{37}$$

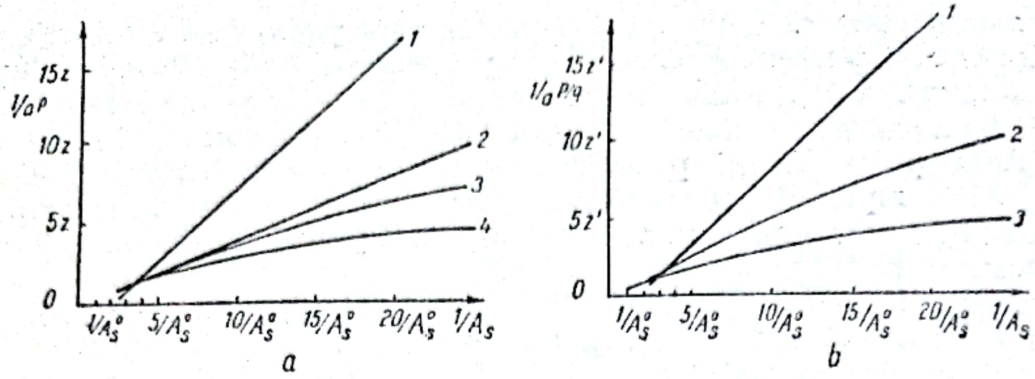


Fig. 4.24. Curbele teoretice obținute prin metoda liniei drepte.

a) $q=3$, $z=\beta_{q\,p^q}B_q^{q-1}$ Curbele: 1) $n=n_{real}$; 2,3,4) $n\neq n_{real}$

b) $q=2$ $z'=\left(\beta_{q\,pq}B_q^{-1}\right)^{1/q}$ Curbele: 1) $n=n_{real}$; 2,3,4) $n\neq n_{real}$

și reprezentată grafic în coordonate $\frac{1}{a^{p/q}}$ și $\frac{1}{A_s}$, permite aflarea raportului p/q pentru care linia este o dreaptă (v. fig. 4.24, *b*).

Pentru a îndeplini condiția $A_s=A_s^0$ se ia un exces relativ mare de reactant B, valoarea A_s^0 fiind determinată din intersecția cu abscisa ecuației (37) în punctul $\frac{1}{A_s^0}$.

Cele două variante se completează reciproc întrucît au domenii de valabilitate diferite: prima pentru valori $\frac{1}{A_s}>\frac{2}{A_s^0}$, iar a doua pentru $\frac{1}{A_s^0}<\frac{1}{A_s}<\frac{2}{A_s^0}$. Practic această metodă a fost folosită [18] la elucidarea compoziției complexului Se IV—1,1′—dianthrimidă, care a fost găsit a fi de tip B_2A, în acord și cu alte cercetări. De remarcat faptul că ambele variante se pot utiliza în mod analog și pentru determinarea compoziției complexului format în exces de reactant A.

4.1.2.6. **Metoda absorbțiilor optice proporționale.** Cu ajutorul acestei metode [19] complecșii slabi ~~de tip B_qA_p, în care $q=p>1$,~~ pot fi ușor clasificați. Prin metodele prezentate anterior, diferențierea între complecșii de tip BA, B_2A_2 sau B_3A_3 este greoaie sau chiar imposibilă.

Dacă se lucrează cu exces de B, deci $\mathbf{B}\gg\mathbf{A}$, atunci cînd $q=p$, expresia constantei β_{qp} scrisă pentru un echilibru de tip (16) devine:

$$\beta_{qp}=\beta_{pp}=\frac{[B_pA_p]}{\mathbf{B}^p\cdot(\mathbf{A}-p\cdot[B_pA_p])^p}. \qquad (38)$$

Măsurările spectrofotometrice se fac față de probe martor care conțin aceeași cantitate de reactiv (dacă acesta absoarbe), astfel că se poate scrie expresia legii lui Beer în forma:

$$A_s=(e_{pp}-pe_A)\cdot[B_pA_p]\cdot l. \qquad (39)$$

Din (39) și expresia lui β_{pp} redată de ecuația (38) se obține:

$$\beta_{pp}\cdot\mathbf{B}^p=A_{s(n)}(e_{pp}-pe_A)\cdot l\cdot(\mathbf{A}_{(n)}-p(e_{pp}-p\cdot e_A)\cdot l\cdot A_{s(n)})^{-p}=const, \qquad (40)$$

în care indicele (n) de la $A_{s(n)}$ se referă la proba ce conţine o cantitate de ligand $\mathbf{A}_{(n)}$. Scriind ecuaţia (40) pentru valorile $(n)=1, 2, 3$, rezolvînd sistemul şi eliminînd β_{pp}, $\mathbf{B}$ şi termenul $(\varepsilon_{pp}-p\varepsilon_A)l$, rezultă:

$$\frac{\mathbf{A}_{(1)}-\left(\frac{A_{s(2)}}{A_{s(1)}}\right)^{1/p}\cdot A_{(1)}}{\mathbf{A}_{(3)}-\left(\frac{A_{s(3)}}{A_{s(1)}}\right)^{1/p}\cdot \mathbf{A}_{(1)}}=\frac{\frac{A_{s(2)}}{A_{s(1)}}-\left(\frac{A_{s(2)}}{A_{s(1)}}\right)^{1/p}}{\frac{A_{s(3)}}{A_{s(1)}}-\left(\frac{A_{s(3)}}{A_{s(1)}}\right)^{1/p}}. \qquad (41)$$

Pentru $p=1$, din ecuaţia (41) rezultă:

$$\frac{A_{s(2)}}{A_{s(1)}}=\frac{\mathbf{A}_{(2)}}{\mathbf{A}_{(1)}} \text{ şi } \frac{A_{s(3)}}{A_{s(1)}}=\frac{\mathbf{A}_{(3)}}{\mathbf{A}_{(1)}},$$

care sînt soluţiile cu sens fizic. Pentru $p>1$ aceste soluţii vor fi:

$$\frac{A_{s(2)}}{A_{s(1)}}\gtrless\frac{\mathbf{A}_{(2)}}{(\mathbf{A}_1)} \text{ şi } \frac{A_{s(3)}}{A_{s(1)}}\gtrless\frac{\mathbf{A}_{(3)}}{\mathbf{A}_{(1)}}.$$

Proporţiile $\frac{A_{s(2)}}{A_{s(1)}}$ şi $\frac{A_{s(3)}}{A_{s(1)}}$, determinate la diferite pH-uri, sînt constante pentru complecşii 1 : 1 şi variază regulat pentru complecşii polinucleari în care $q=p>1$. Metoda este aplicabilă pentru complecşii slabi, care au valorile constantelor $\beta_{11}<10^5$ şi $\beta_{22}<10^{16}$ şi a fost verificată la complecşii metalelor cu substanţe metalocromice [19].

4.1.3. DETERMINAREA CONSTANTELOR DE STABILITATE

În cursul cercetărilor efectuate pentru elucidarea compoziţiei complecşilor şi a tipului de echilibre la care aceştia participă apar şi unele indicii privind stabilitatea complecşilor. Astfel, pentru un complex foarte stabil, în cazul aplicării metodei variaţiilor continue la soluţii echimolare, curba $Y=f_x(Z)$ are aspectul a două drepte ce se intersectează (v. 2.2.1.). Un punct net de intersecţie a două drepte se obţine şi în cazul aplicării la complecşi stabili a metodei raportului molar; în caz contrar, la complecşii medii şi slabi, reprezentarea funcţiei $A_s=\varphi(\mathbf{A}/\mathbf{B})$ este o curbă (v. 4.1.2).

Aspectul curbei de formare $n=\varphi(\lg a)$ pentru complecşii succesivi, depinde de raportul dintre stabilitatea acestor complecşi. Diferenţe mari între valorile constantelor de stabilitate succesive $K_1, K_2, \ldots, K_n$, produc apariţia pe curba de formare a unor paliere corespunzătoare domeniilor de existenţă a complecşilor respectivi în funcţie de concentraţia ligandului. Interpretarea unei curbe de formare cu paliere este uşoară şi conduce la date precise asupra echilibrelor, stoichiometriei reacţiilor de formare ale complecşilor şi asupra stabilităţii lor. Valori apropiate ale constantelor $K_1, K_2, \ldots, K_n$ imprimă un mers continuu al curbei de formare, fără paliere şi deci mai greu de interpretat. Pentru a obţine valorile reale ale constantelor de stabilitate,

este necesar ca valorile aproximative găsite din curba de formare (v. 3.1.6.) să fie rafinate cu ajutorul unor metode matematice adecvate (v. 2.1.2.).

Studiile preliminare calitative indică dacă reacţia principală formatoare de complex este însoţită şi de alte reacţii secundare, ca acelea de hidroliză a grupării centrale, de disociere a ligandului, formare de complecşi succesivi etc. De cele mai multe ori, printr-un procedeu adecvat (exces de reactant, mărirea tăriei ionice, soluţii tampon) aceste reacţii secundare devin neglijabile. Neglijarea nejustificată a reacţiilor secundare duce la obţinerea unor valori aparente ale constantelor de stabilitate, diferite de valorile reale.

Dacă se cunosc mărimile care caracterizează echilibrele secundare (constantele de disociere, de hidroliză etc.), este posibil ca acestea să fie folosite ca reacţii competitive pentru studiul echilibrului formator de complecşi. Astfel, un număr de metode spectrofotometrice (v. 4.1.3.4) duc la obţinerea constantelor de stabilitate pe baza măsurărilor absorbţiei optice la diferite concentraţii ale ionilor de hidrogen.

Determinarea constantelor de stabilitate prin metode optice necesită cunoaşterea unui anumit număr de date privitoare la coeficienţii molari de extincţie ai componentelor echilibrului şi la concentraţiile la echilibru ale acestora. Absorbţia optică a unei soluţii în care absorb toţi componenţii echilibrului este redată pentru cazul general prin expresia:

$$A_s = l(b \cdot \sum_0^N e_n \cdot \beta_n \cdot a^n + e_A \cdot a). \tag{42}$$

Utilă în determinările spectrofotometrice este şi mărimea medie:

$$\mathcal{E} = \frac{A_s - l e_A \cdot a}{\mathbf{B} \cdot l} = \frac{\sum_0^N e_n \cdot \beta_n \cdot a^n}{\sum_0^N \beta_n \cdot a^n}, \tag{43}$$

numită şi *extincţia soluţiei*. Mărimea $\mathcal{E}$ nu conţine aportul la absorbţie al ligandului A, întrucît multe metode se aplică în condiţii în care $e_A = 0$ sau se măsoară absorbţia optică faţă de probe martor cu soluţie de ligand. Întrucît mărimea $\mathcal{E}$ este independentă de lungimea drumului optic l şi de concentraţia de reactant B, ea este o funcţie caracteristică unui anumit echilibru, pentru o anumită lungime de undă. Ecuaţia (43) este forma particulară a funcţiei $Y = f_x(Z)$ (v. ec. 160 din 2.2) pentru cazul cînd factorii intensivi ce caracterizează soluţia sînt coeficienţii molari de extincţie.

În principiu, valorile coeficienţilor de extincţie $e_1, e_2, \ldots, e_n$ şi ale constantelor de stabilitate $\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_n$ pot fi găsite prin rezolvarea unui sistem de $2N+1$ ecuaţii de tip (43) ce rezultă din $2N+1$ măsurări ale absorbţiei optice A_s în funcţie de concentraţia de ligand la echilibru a. Rezolvări algebrice sînt posibile numai pentru $N=1$ sau $N=2$, deoarece pentru N superior, gradul sistemului creşte foarte repede. Mult mai comode sînt rezolvările grafice atunci cînd ecuaţiile găsite pot fi puse sub o formă convenabilă acestei rezolvări.

Scanned with OKEN Scanner

Metodele de determinare a constantelor de stabilitate se aplică diferit, în funcţie de complexitatea sistemului după numărul complecşilor în echilibru. În general, se caută condiţii experimentale (anumite lungimi de undă, game de concentraţii) în care să nu participe decît o parte din componenţii echilibrului la absorbţia luminii, pentru ca ecuaţia (43) să ia o formă mai simplă. Este convenabil să se facă determinările la o asemenea lungime de undă la care complexul de studiat are o bandă intensă, iar ceilalţi componenţi ai echilibrului nu absorb lumina. Cînd benzile de absorbţie ale complexului sînt suprapuse cu cele ale reactanţilor, determinarea coeficienţilor de extincţie e_A sau e_0 la o anumită lungime de undă se poate face utilizînd soluţii ce conţin numai reactantul ale cărui molecule sînt neasociate. Dacă se cunosc o parte dintre coeficienţii de extincţie e_0, e_A, e_1, e_2, ..., e_n, atunci din măsurări ale absorbţiei optice se poate calcula mărimea pentru diverse concentraţii de ligand la echilibru a. Cînd nu este posibilă măsurarea concentraţiei de ligand la echilibru, se foloseşte ca variabilă concentraţia totală de reactant B sau A. Constantele de stabilitate se obţin în urma rezolvării algebrice sau grafice a ecuaţiilor $\mathcal{E}(a)$ de tip (43).

Pentru a verifica dacă valorile constantelor obţinute se referă la un anumit complex, este util ca măsurările să se facă la mai multe lungimi de undă ale unor benzi diferite. Pentru acelaşi complex trebuie să se obţină valori apropiate (în limita erorilor experimentale) ale constantei de stabilitate.

4.1.3.1. **Sisteme cu un singur complex.** În aceste sisteme, în soluţie se găseşte un singur complex BA sau BA_n, în echilibru cu reactanţii B şi A. Deci, se vor lua în considerare atît echilibrele de formare a primului complex BA de tip:

$$B+A \rightleftarrows BA, \tag{44}$$

cît şi cele care duc la formarea unui complex BA_n:

$$B+nA \rightleftarrows BA_n. \tag{45}$$

Se presupune că are loc numai reacţia formatoare de complex, celelalte reacţii secundare de disociere, hidroliză, formare de complecşi succesivi, fiind neglijabile. În cazul echilibrului (45) de formare a complexului BA_n, neglijarea complecşilor intermediari poate fi făcută numai dacă formarea complexului BA_n este practic cantitativă, datorită stabilităţii sale mai mari în comparaţie cu ceilalţi complecşi în echilibru, BA_{n-1}, BA_{n-2} $\cdots$ BA_{n+1}, BA_{n+2}, sau a condiţiilor experimentale impuse. Rezultă că sistemele cu mai mulţi complexi se pot reduce la situaţia prezenţei unui singur complex în soluţie, atunci cînd se alege o gamă potrivită de concentraţii şi cînd stabilitatea diferiţilor complecşi succesivi este suficient de diferită. Pentru simplitate, toate referirile se vor face la echilibrul (44), de formare a primului complex, metodele discutate rămînînd aplicabile în mod similar şi pentru echilibrul (45) de formare a complexului BA_n.

Cînd în soluţie se găseşte un singur complex, de exemplu BA în echilibru cu reactanţii B şi A, expresia ecuaţiei (43) are o formă simplă:

$$\mathcal{E} = \frac{A_s - l \cdot e_1 \cdot a}{B \cdot l} = \frac{e_0 + e_1 \cdot \beta_1 a}{1 + \beta_1 a}. \tag{46}$$

Rezolvarea ecuației (46) este condiționată atît de determinarea coeficienților de extincție e_0 și e_1, cît și de posibilitatea măsurării concentrației a de ligand la echilibru.

— Cînd concentrația a se poate măsura experimental, valorile calculate din măsurarea absorbțiilor optice corespunzătoare unor anumite concentrații a conduc la găsirea valorilor lui β_1 și e_1. Rezolvarea grafică a ecuației (46) are loc după ce termenii se rearanjează astfel ca să faciliteze reprezentarea grafică:

$$\frac{\mathcal{E}-e_0}{a}=\beta_1(e_1-\mathcal{E}) \qquad (46')$$

sau

$$\frac{\mathcal{E}-e_0}{e_1-\mathcal{E}}=\beta_1 a. \qquad (46'')$$

Constanta de stabilitate β_1 rezultă ca pantă a dreptei care se obține la reprezentarea formei (46′) în coordonate $\frac{\mathcal{E}-e_0}{a}$ și $e_1-\mathcal{E}$ sau a formei (46″) în coordonate $\frac{\mathcal{E}-e_0}{e_1-\mathcal{E}}$ și a. (v. fig. 4.25). Determinări de acest fel au fost făcute pentru constantele de aciditate ale unor indicatori acizi monobazici, caz în care $e_A=0$, iar e_0 și e_1 pot fi ușor determinați dacă $3\leqslant \lg \beta_1^H \leqslant 10$ [20].

Constanta de stabilitate se obține direct, ca $\lg \beta_1=-\lg a$ în punctul în care $\mathcal{E}=\frac{1}{2}\mathbf{B}(e_0+e_1)$. Cînd nu se cunoaște valoarea lui e_1, se poate găsi valoarea lui $-\beta_1$ ca pantă a dreptei ce rezultă la reprezentarea $\frac{\mathcal{E}-e_0}{a}$ în funcție de $\mathcal{E}$, considerînd că e_0 este cunoscut, iar $e_A=0$ [21]. Coeficientul e_1 poate fi obținut din produsul $e_1\beta_1$ a cărui valoare se găsește ca intersecție a dreptei cu axa pe care s-a figurat $\mathcal{E}$. Invers, cînd $e_0=0$, iar $e_A\neq 0$ nu se cunoaște, se poate găsi grafic β_1^{-1} și $e_0\beta_1^{-1}$ ca pantă și respectiv intersecție la reprezentarea variației lui $a(e_1-\mathcal{E})$ în funcție de $\mathcal{E}$.

O serie de procedee grafice de prelucrare a datelor obținute din măsurări de absorbție optică la diferite pH-uri și lungimi de undă convenabil alese,

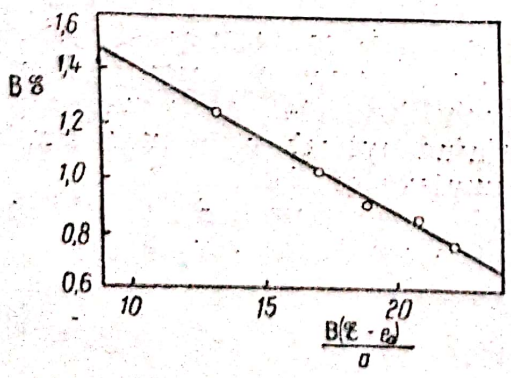


Fig. 4.25. Dependența $B\mathcal{E}=F(\mathcal{E}-e_0)/a$ pentru sistemul Ce III — SO_4^{2-}.

au fost utilizate în cazul β-dicetonelor de către P. Maroni și I. P. Calmon [22]. În echilibrul:

$$A + H \rightleftarrows AH,$$

produsul neionizat AH reprezintă ansamblul cetonă + enol, ale cărui benzi de absorbție se suprapun parțial cu cele ale formei ionizate A. Coeficientul de absorbție al ligandului H este nul, dar coeficienții celorlalte două forme AH și A nu se pot măsura separat. Introducînd notațiile:

— e'_1 coeficientul molar de extincție al produsului nedisociat AH (în mediu acid);

— e'_A coeficientul molar de extincție al produsului disociat A (în mediu bazic);

— e' coeficientul molar de extincție al amestecului $AH + A$ în echilibru la un pH intermediar, ales astfel ca $pk_a - 1 < p\text{H} < pk_a + 1$ se poate scrie aportul celor două concentrații [AH] și **A** ca fiind:

$$U = \frac{[AH]}{\mathbf{A}} = \frac{e'_A - e'}{e' - e'_1}.$$

Expresia constantei β_1^{-1}, ia în acest caz forma:

$$\beta_1^{-1} = \frac{1}{h} \cdot \frac{e'_A - e'}{e' - e'_1}, \qquad (47)$$

în care activitățile au fost înlocuite prin concentrații fără a mai considera valoarea coeficientului de activitate.

Determinarea constantei β_1^{-1} se poate face simplu, din ecuația (47) în care se înlocuiesc valorile coeficienților de extincție determinate pentru o singură lungime de undă la un anumit pH, dar procedînd astfel rezultatele nu sînt sigure. Cîteva procedee grafice de reprezentare a ecuației (47), permit interpretarea unui număr mare de determinări efectuate la diverse pH-uri și lungimi de undă convenabile. Dacă se logaritmează ecuația (47) și se reprezintă grafic $\lg \frac{e'_A - e'}{e' - e'_1}$ în funcție de pH, se obține o dreaptă care permite citirea directă a valorii $\lg \beta_1^{-1}$, ca intersecție cu axa pH-ului.

Ecuația (47) poate fi pusă și sub forma:

$$\frac{1}{e' - e'_1} = \frac{1}{e'_A - e'_1} + \frac{\beta_1^{-1}}{e'_A - e'_1} \cdot h,$$

a cărei reprezentare la o anumită lungime de undă în coordonatele $\frac{1}{e' - e'_1}$ și h, este o dreaptă cu panta $\frac{\beta_1^{-1}}{e'_A - e'_1}$. Valoarea intersecției cu axa pe care s-a figurat concentrația ionilor de hidrogen h este $\frac{1}{e'_A - e'_1}$. Operînd la diverse lungimi de undă, se obține un fascicul de drepte concurente într-un punct de coordonate $\left(-\frac{1}{\beta_1^{-1}}, 0\right)$ (v. fig. 4.26 *a*).

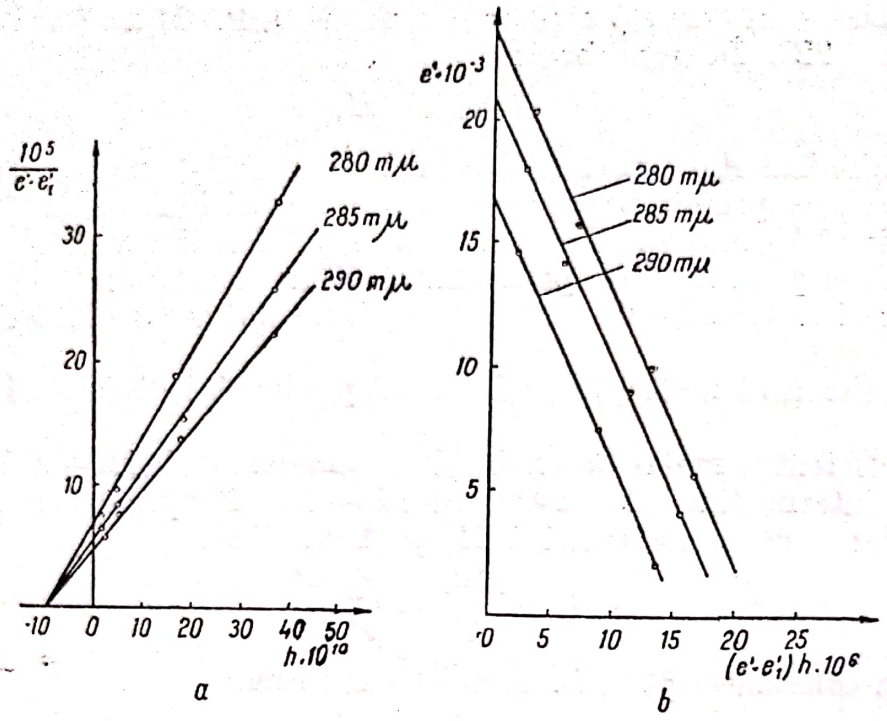


Fig. 4.26. Determinarea constantei β_1 pentru β-dicetone prin:
a) metoda dreptelor concurente,
b) metoda dreptelor paralele

Tot un fascicul de drepte concurente rezultă şi dacă se face pentru diferite lungimi de undă, reprezentarea ecuaţiei (47) în forma

$$\frac{1}{e'_A-e'} = \frac{1}{e'_A-e'_1} + \frac{1}{h\cdot(e'_A-e'_1)\cdot\beta_1^{-1}},$$

în coordonatele $\frac{1}{e'_A-e'_1}$ şi $\frac{1}{h}$. Procedeul dreptelor concurente este util deoarece în cele două variante ale sale rezolvă situaţia în care unul dintre cei doi coeficienţi e'_1 sau e'_A nu se pot determina.

Un alt procedeu care permite determinarea constantei β_1 şi a coeficientului de extincţie al unei componente cînd se cunoaşte coeficientul de extincţie al celeilalte, este cel al dreptelor paralele. Ecuaţia (47) se aranjează sub forma

$$e' = e'_A - \beta_1^{-1}(e'-e'_1)\cdot h,$$

care pentru diferite lungimi de undă, în coordonatele e' şi $(e'-e'_1)\,h$, se prezintă sub forma unui fascicul de drepte paralele, avînd panta $-\beta_1^{-1}$. Intersecţiile cu axa e' reprezintă tocmai valorile lui e'_A la lungimile de undă respective (v. fig. 26, *b*).

Analog, reprezentarea ecuaţiei (47) sub forma:

$$e' = e'_1 + \frac{e'_A-e'}{\beta_1^{-1}\cdot h},$$

în coordonatele e' şi $\frac{e'_A - e'}{h}$, pentru diverse lungimi de undă, constă în drepte paralele cu panta $\frac{1}{\beta_1^{-1}}$ şi intersecţii cu axa e' la valorile lui e'_1 pentru lungimile de undă respective. Aceste procedee grafice se completează reciproc, iar valorile obţinute pentru β_1 trebuie să concorde. Precizia rezultatelor este în general dependentă de exactitatea cu care se măsoară concentraţia de ligand la echilibru, în cazul de faţă h.

Cînd numai e_A este nul sau cunoscut, se pot, în principiu, găsi valorile β_1, e_1 şi e_0 din trei ecuaţii simultane, găsite prin introducerea în ecuaţia (46) a valorilor măsurate A_s pentru trei concentraţii de ligand la echilibru. Calculele sînt însă laborioase şi durează mult timp dacă nu sînt făcute cu un calculator electronic.

O altă rezolvare a ecuaţiei (46), cînd nu se cunoaşte nici e_1 nici e_0, iar $e_A=0$, este reprezentarea grafică a pantei funcţiei $\mathcal{E}(a)$. Ecuaţia pantei rezultă prin derivarea ecuaţiei (46):

$$\frac{\mathrm{d}\,\mathcal{E}}{\mathrm{d}\lg a} = \frac{2{,}303\,(e_1 - e_0)\cdot\beta_1\cdot a}{(1+\beta_1\cdot a)^2}. \qquad (48)$$

Reprezentarea $\mathrm{d}\mathcal{E}/\mathrm{d}\lg a$ în funcţie de $\lg a$ este o curbă cu maxim sau minim (pentru cazul $e_0 > e_1$ sau respectiv $e_0 < e_1$), în punctul în care $\lg \beta_1 = -\lg a$ (v. fig. 4.27). Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că utilizează numai punctele din regiunea în care $1/\beta_1 = a$, ori tocmai în această porţiune trasarea curbei din diferenţe grafice este mai puţin precisă.

— Atunci cînd concentraţia de ligand la echilibru (a sau h) nu poate fi măsurată, constantele de stabilitate se determină din dependenţa lui A_s în funcţie de concentraţiile iniţiale de reactant B şi A. Acest procedeu poate fi aplicat numai la complecşii slabi sau medii, deoarece numai în acest caz la exces de reactant A se poate aproxima $a \approx \mathbf{A}$.

Dacă $e_1 \neq 0$, $e_A = e_0 = 0$, iar $l = 1$ cm, legea lui B e e r are forma:

$$[BA] = \frac{A_s}{e_1}. \qquad (49)$$

Valoarea lui $[BA]$ introdusă în expresia constantei de stabilitate duce la ecuaţia:

$$\beta_1 = \frac{\frac{A_s}{e_1}}{\left(\mathbf{B} - \frac{A_s}{e_1}\right)\left(\mathbf{A} - \frac{A_s}{e_1}\right)}, \qquad (50)$$

care poate fi regrupată în forma:

$$\frac{\mathbf{B}}{A_s} + \frac{1}{e_1} = \frac{1}{\left(\mathbf{A} - \frac{A_s}{e_1}\right)} \cdot \frac{1}{\beta_1 \cdot e_1}. \qquad (51)$$

Scanned with OKEN Scanner

Dependența raportului $\mathbf{B}/A_s$ în funcție de $1/\mathbf{A}$ este liniară, iar pentru un exces de A, dreapta corespunzătoare intersectează axa $\mathbf{B}/A_s$ la o valoare aproximativ egală cu $1/e_1$. Introducînd în termenul $\mathbf{A}-\frac{A_s}{e_1}$ această valoare aproximativă a lui $1/e_1$ și reprezentînd grafic funcția $\frac{\mathbf{B}}{A_s}=\varphi\left(\frac{1}{\mathbf{A}-\frac{A_s}{e_1}}\right)$, se obține valoarea exactă a lui e_1 și a constantei de stabilitate β_1 ca intersecție cu axa $\mathbf{B}/A_s$ și respectiv pantă $\left(\frac{1}{\beta_1 e_1}\right)$. Intersectarea într-un punct a seriei de drepte corespunzătoare funcției $\frac{\mathbf{B}}{A_s}=\varphi\left(\frac{1}{\mathbf{A}-\frac{A_s}{e_1}}\right)$ la pH-uri diferite indică lipsa formării unui complex protonic, deoarece valoarea β_1 rămîne aceeași. În caz contrar, constanta determinată este aparentă și valabilă numai pentru un anumit pH.

O altă rezolvare [23] este posibilă atunci cînd ecuația (49) se exprimă ca funcție pătratică de concentrația complexului BA la echilibru. Din ecuația:

$$[BA]^2-(\mathbf{B}+\mathbf{A}+\beta_1^{-1})\cdot[BA]+\mathbf{B}\cdot\mathbf{A}=0,$$

valoarea lui $[BA]$ este:

$$[BA]=\frac{\mathbf{A}\cdot\mathbf{B}}{\mathbf{B}+\mathbf{A}+\beta_1^{-1}}+\frac{\mathbf{A}\cdot\mathbf{B}}{(\mathbf{B}+\mathbf{A}+\beta_1^{-1})^3}+\cdots$$

În prima aproximație pentru $[BA]^2\ll\mathbf{A}\cdot\mathbf{B}$ rezultă că:

$$[BA]=\frac{\mathbf{A}\cdot\mathbf{B}}{\mathbf{B}+\mathbf{A}+\beta_1^{-1}}, \tag{52}$$

care introdusă în ecuația (49) conduce la:

$$\frac{\mathbf{A}\cdot\mathbf{B}}{A_s}=\frac{1}{e_1}(\mathbf{B}+\mathbf{A})+\frac{1}{e_1\cdot\beta_1}. \tag{53}$$

Reprezentarea ecuației (53) în coordonate $\frac{\mathbf{A}\cdot\mathbf{B}}{A_s}$ și $(\mathbf{A}+\mathbf{B})$ este o dreaptă cu panta $1/e_1$ și valoarea intersecției cu axa $\frac{\mathbf{A}\cdot\mathbf{B}}{A_s}$ egală cu $\frac{1}{e_1\beta_1}$. Cînd un component este în exces $b=\mathbf{B}-[BA]\approx\mathbf{B}$ și relația (53) devine:

$$\frac{\mathbf{A}\cdot\mathbf{B}}{[BA]}=\beta_1+\mathbf{B}, \tag{54}$$

formă în care a fost utilizată la studiul primului complex al Cu II cu Cl^- [24].

Dacă la lungimea de undă la care se lucrează componenții B și A absorb lumina, iar coeficienții lor de extincție au fost determinați expresia legii

lui Beer devine:

$$[BA]=\frac{\Delta A_s}{l\cdot\Delta e}, \qquad (49')$$

în care

$$\Delta A_s=A_s-l\cdot(e_A\cdot\mathbf{A}+e_0\mathbf{B})$$

şi

$$\Delta e=e_i-e_A-e_0.$$

În mod analog, rezultă ecuaţia:

$$\frac{l\cdot\mathbf{A}\cdot\mathbf{B}}{\Delta A_s}=\frac{\mathbf{A}+\mathbf{B}}{\Delta e}+\frac{1}{\beta_1\cdot\Delta e}, \qquad (53')$$

care permite obţinerea valorilor $1/\Delta e$ şi $1/\beta_1\cdot\Delta e$ ca pantă şi respectiv intersecţie cu axa $\frac{l\cdot\mathbf{A}\cdot\mathbf{B}}{\Delta A_s}$ a dreptei rezultate la reprezentarea ecuaţiei (53') în coordonate $\frac{l\cdot\mathbf{A}\cdot\mathbf{B}}{\Delta A_s}$ şi $(\mathbf{A}+\mathbf{B})$ (v. fig. 4.25).

Ecuaţia (53') a fost utilizată de H. A. Benesi şi J. H. Hildebrand [25] care au studiat formarea complecşilor slabi în sistemul iod-solvent organic. După aceşti autori, criteriul de existenţă al unor astfel de complecşi slabi îl constituie posibilitatea obţinerii unei valori singulare pentru β_1 şi a uneia finite pentru e_1 cu ajutorul ecuaţiei (53') şi (54). Acest criteriu este mai sigur decît cel pe baza căruia se consideră că s-a format un complex slab dacă în spectrul amestecului reactanţilor există o nouă bandă de absorbţie. Constante reale de stabilitate rezultă numai dacă concentraţiile complexului la echilibru şi ale celei mai diluate componente sînt de acelaşi ordin de mărime.

O mare importanţă are precizia măsurărilor de absorbţie optică. În acest sens, W. B. Person [26] arată că se obţin valori reale pentru β_1 numai cînd măsurările de absorbţie se fac în regiunea cuprinsă între $0{,}1\cdot\frac{1}{\beta_1}<A_s<9{,}0\frac{1}{\beta_1}$. De asemenea, este necesar ca între două concentraţii alăturate ale variaţiei în reactant B, să existe o deviaţie suficient de mare a absorbţiei optice A_s. O deficienţă a metodei de determinare a constantelor de stabilitate pentru complecşii slabi, pe baza ecuaţiei lui Benesi şi Hildebrand (53') este aceea că prezenţa altor complecşi de tipul B_2A sau BA_2 nu este sesizată. Devierile datorită prezenţei acestor specii intră în erorile eperimentale de măsură a lui A_s astfel că reprezentarea va fi tot o dreaptă [27]. Pentru aceasta este necesar ca valorile constantelor să fie determinate la mai multe lungimi de undă, cînd obţinerea unor valori identice pentru β_1 cu lungimea de undă indică prezenţa unui singur complex BA.

4.1.3.2. **Sisteme cu doi complecşi în echilibru.** În aceste sisteme în soluţie sînt prezenţi simultan doi complecşi sau BA şi BA_2 sau BA_{n-1} şi BA_n,

în echilibru cu reactanţii B şi A. Formarea primilor doi complecşi are loc în urma unor echilibre de tipul:

$$B+A \leftrightharpoons BA, \qquad (55)$$
$$BA+A \leftrightharpoons BA_2,$$

caracterizate cantitativ de constantele succesive K_1 şi K_2 sau constantele totale β_1 şi β_2. Similar, formarea a doi complecşi succesivi superiori BA_{n-1} şi BA_n, are loc în urma unor echilibre de tipul:

$$B+(n-1)\,A \leftrightharpoons BA_{n-1} \qquad (56)$$
$$BA_{n-1}+A \leftrightharpoons BA_n$$

caracterizate cantitativ de constantele succesive K_{n-1} şi K_n sau constantele totale β_{n-1} şi β_n.

Atunci cînd $K_1 \approx K_2$ sau $K_{n-1} \approx K_n$ ambii complecşi succesivi se găsesc în concentraţii de acelaşi ordin de mărime şi deci nu pot fi consideraţi separat prin neglijarea concentraţiei unuia din ei. În consecinţă, metodele aplicate trebuie să considere prezenţa simultană a celor doi complecşi succesivi. Pentru simplitate, referirile se vor face la primii doi complecşi succesivi BA şi BA_2, dar aceste referiri sînt valabile şi pentru complecşi de ordin superior BA_{n-1} şi BA_n.

Pentru primii doi complecşi, ecuaţia (46) devine:

$$\mathcal{E} = \frac{e_0+e_1\beta_1 a+e_2\beta_2 a^2}{1+\beta_1 a+\beta_2 \cdot a^2}. \qquad (57)$$

În principiu, valorile ~~e_0, e_1, e_2 şi β_1, β_2~~ pot fi aflate prin rezolvarea unui sistem format din mai multe ecuaţii (46) rezultate din măsurările absorbţiei optice la diferite concentraţii de ligand la echilibru ~~a~~. Totuşi, dacă se formează un sistem cu un număr mai mare de ecuaţii decît cel al necunoscutelor, valorile constantelor găsite pe această cale diferă între ele şi nu există criterii pentru alegerea valorilor corecte. De obicei, condiţiile experimentale (lungimea de undă, gama de concentraţii) se aleg astfel ca o parte din parametrii necunoscuţi ai ecuaţiei (57) să dispară.

Pentru anumite domenii de concentraţii ale ligandului, cînd constantele de stabilitate K_1 şi K_2 sînt diferite, este posibil să se considere separat fiecare din cei doi complecşi şi să se aplice una din metodele descrise în 4.1.3.1. De exemplu, dacă $\beta_1^2 \gg \beta_2$ reprezentarea variaţiei $\mathbf{B}\,\mathcal{E}$ în funcţie de $-\lg h$ este o curbă care îşi schimbă panta în regiuni distincte de pH. În mod corespunzător, variaţia $\mathrm{d}\,\mathbf{B}\,\mathcal{E}/\mathrm{d}\lg a$ în funcţie de $-\lg h$ are un maximum ($e_0 < e_1$) şi un minimum ($e_1 > e_2$) (v. fig. 4.27). Valoarea constantelor de stabilitate β_1 şi β_2 rezultă direct pe axa pH pentru punctele de pe curba $\mathcal{E} = \varphi(-\lg h)$ corespunzătoare valorilor de $\frac{1}{2}\mathbf{B}(e_0+e_1)$ şi $\frac{1}{2}\mathbf{B}(e_0+e_2)$ ale lui $\mathcal{E}$.

Dacă $\beta_1^2 \gg \beta_2$, nu se pot găsi game de concentraţii la care să se poată neglija prezenţa unuia din complecşii fără a introduce erori apreciabile. Un procedeu

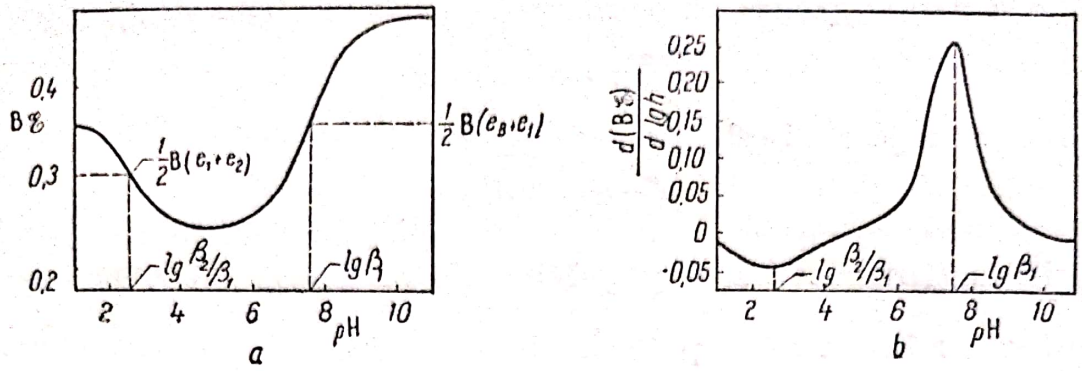


Fig. 4.27. Determinarea constantei de disociere a 8-oxi-5-nitrozochinolinei [20]: *a*) dependenţa **B** de *p*H *b*) dependenţa d **B**$\mathscr{E}$/dlg *h*—*p*H.

aproximativ [28] este acela de a calcula valorile constantelor de stabilitate făcînd presupunerea că la concentraţii mici de ligand există numai speciile B, BA şi A (cînd $\mathbf{B} \gg \mathbf{A}$), iar la concentraţii mari de ligand există numai BA, BA_2 şi A (cînd $\mathbf{A} \gg \mathbf{B}$).

Un procedeu mai bun este acela de a substitui valorile aproximative β_1, e_0 şi e_1 găsite folosind un exces mare de reactant B, în ecuaţia (57) aranjată în forma:

$$\frac{e_0-\mathscr{E}}{\mathscr{E}\,a^2}+\frac{(e_1-\mathscr{E})\,\beta_1}{\mathscr{E}\,a}=\beta_2-\frac{e_2\cdot\beta_2}{\mathscr{E}}\,. \tag{58}$$

La reprezentarea membrului stîng al ecuaţiei (58) în funcţie de $1/\mathscr{E}$ rezultă o dreaptă cu panta $e_2\cdot\beta_2$ şi intersecţia β_2. Valorile aproximative obţinute pentru e_2 şi β_2, pot fi reintroduse în ecuaţia (57) şi printr-o reprezentare grafică a unei ecuaţii similare cu ecuaţia (58) se găsesc valori mai exacte pentru e_1 şi β_1. Prin repetări succesive ale acestor operaţii se rafinează valorile e_1, e_2, β_1 şi β_2 pînă cînd se ajunge la valori ce nu mai diferă de cele anterioare ultimului ciclu de operaţii [29], [30].

Un caz favorabil în interpretarea datelor privitoare la sisteme cu doi complecşi în echilibru, este atunci cînd spectrele de absorbţie ale soluţiei ce conţine speciile B, BA şi BA_2 prezintă *puncte isosbestice* [31] (v. 4.1.2.1). Dacă în unul din punctele isosbestice $e_1=e_2=e''$, ecuaţia (57) devine:

$$\mathscr{E}=\frac{e_0\cdot b+e''\,([BA]+[BA_2])}{\mathbf{B}}=\frac{e_0\cdot b+e''\,(\mathbf{B}-b)}{\mathbf{B}}\,. \tag{59}$$

Ţinînd seama de (59) rezultă că:

$$\frac{\mathscr{E}-e''}{e_0-e''}=\frac{b}{\mathbf{B}}=\alpha_0\,, \tag{60}$$

ceea ce înseamnă că dacă e_0 şi e'' pot fi determinaţi, măsurarea extincţiei soluţiei $\mathscr{E}$ în punctul isosbestic corespunzător echilibrului dintre BA şi BA_2, conduce la valoarea funcţiei α_0.

Scanned with OKEN Scanner

În mod similar, pentru un punct isosbestic în care $e_0=e_1=e'$, se găsește

$$\frac{\mathcal{E}-e'}{e_2-e'}=\frac{[BA_2]}{\mathbf{B}}=\alpha_2, \tag{61}$$

iar pentru un punct isosbestic unde $e_0=e_2=e$,

$$\frac{\mathcal{E}-e}{e_1-e}=\frac{[BA]}{\mathbf{B}}=\alpha_1. \tag{62}$$

Valorile funcțiilor α_2 și α_1 se pot obține din măsurările lui $\mathcal{E}$, cu condiția ca valorile e_2 și e', sau respectiv e_1 și e, să fie determinate anterior. Totuși, uneori determinarea lui e_1 poate fi dificilă întrucît în această situație nu mai poate fi aplicat procedeul general ca pentru determinarea lui e_2 (exces de ligand) sau e_0 (numai reactiv B). Funcțiile obținute, α_0, α_1 și α_2 conduc la valori precise pentru constantele de stabilitate (v. 2.1.2.).

Pentru determinarea constantelor de stabilitate în cazul coexistenței în soluție a doi complecși succesivi, se poate studia variația extincției soluției în funcție de lg a. Această funcție, $\mathcal{E}=\varphi$ (lg a), trece printr-un maxim sau un minim atunci cînd $e_0<e_1>e_2$ sau respectiv $e_0>e_1<e_2$. În cazul particular, cînd $e_0=e_2\neq e_1$, constantele de stabilitate se pot calcula din abscisele punctelor în care funcția $\mathcal{E}=\varphi$ (lg a) prezintă inflexiuni [20]. Pentru localizarea mai precisă a acestora, se construiește reprezentarea grafică a variației pantei, adică a dependenței raportului $\frac{\mathrm{d}\,\mathcal{E}}{\mathrm{d}\lg a}$ de $-\lg a$, care are un maxim sau un minim pentru punctele de abscisă lg β_1 și respectiv lg β_1/β_2 (v. 4.1.3.2., fig. 4.27). Procedeul este aplicabil și cînd nu se cunoaște e_0 și e_2 dar se poate găsi o lungime de undă la care curba $\mathcal{E}=\varphi$ (lg a) este simetrică în jurul maximumului sau minimumului. Totuși, construcția curbei din diferențe grafice introduce o oarecare eroare, astfel că sînt preferate alte metode.

Dacă se cunoaște numai e_0, constantele de stabilitate pot fi calculate cu metoda lui K. P. Ang [32] din coordonatele minimumului sau maximumului funcției $\mathcal{E}=\varphi$ (lg a). Această metodă utilizează perechile de valori ale concentrației de ligand liber a_1 și a_2 corespunzătoare unor soluții cu aceeași extincție $\mathcal{E}$. În acest caz, ecuația (57) devine:

$$\mathcal{E}=\frac{e_0+e_1\cdot\beta_1\cdot a_1+e_2\cdot\beta_2\cdot a_1^2}{1+\beta_1\cdot a_1+\beta_2\cdot a_1^2}=\frac{e_0+e_1\cdot\beta_1\cdot a_2+e_2\cdot\beta_2\cdot a_2^2}{1+\beta_1\cdot a_2+\beta_2\cdot a_2^2}. \tag{63}$$

Din (63) se obține sistemul:

$$\begin{aligned}(\mathcal{E}-e_0)+\beta_1\cdot a_1(\mathcal{E}-e_1)+\beta_2\cdot a_1^2(\mathcal{E}-e_2)=0\\(\mathcal{E}-e_0)+\beta_1\cdot a_2(\mathcal{E}-e_1)+\beta_2\cdot a_2^2(\mathcal{E}-e_2)=0\end{aligned} \tag{64}$$

a cărei rezolvare conduce la expresiile

$$\mathcal{E}=e_1-\frac{P}{\beta_1} \tag{65}$$

și

$$\mathcal{E}=e_2+\frac{\beta_1}{\beta_2}\cdot Q. \tag{66}$$

În aceste expresii

$$P=\frac{(\mathscr{E}-e_0)\,(a_1+a_2)}{a_1\,a_2}$$

și

$$Q=\frac{e_1-\mathscr{E}}{a_1+a_2}.$$

Parametrul P se calculează din valorile cunoscute a_1, a_2 și e_0. Reprezentarea grafică a ecuației (65) în coordonate $\mathscr{E}$ și $-P$ este o dreaptă cu panta $1/\beta_1$, care are valoarea intersecției cu axa $\mathscr{E}$ egală cu e_1. Cu valoarea găsită pentru e_1 se face calculul parametrului Q. Reprezentarea ecuației (66) în coordonate $\mathscr{E}$ și Q este de asemenea o dreaptă cu panta β_1/β_2 și valoarea intersecției cu axa $\mathscr{E}$ egală cu e_2.

O altă metodă în care se folosesc coordonatele maximumului sau minimumului funcției $\mathscr{E}=\varphi(\lg a)$ este dată de B. J. Thamer și A. F. Voigt [33]. Metoda se poate aplica atunci cînd se cunoaște e_0 și e_2 fără să fie neapărată nevoie ca $e_0=e_2$. Din produsul ecuațiilor (65) și (66) se obține

$$\beta_2=\frac{\mathscr{E}-e_0}{\mathscr{E}-e_2}\,a_1\,a_2. \tag{67}$$

În cazul cînd $a_1=a_2=a$ și $\mathscr{E}=\mathscr{E}_{max}$, ecuația (67) devine:

$$\beta_2=\frac{\mathscr{E}_{max}-e_0}{\mathscr{E}_{max}-e_2}\,a^2. \tag{67'}$$

Pentru aplicarea metodei sînt însă necesare date de absorbție optică în regiunea maximumului curbei (care nu sînt totdeauna ușor de obținut) ceea ce face ca această metodă să fie ~~mai~~ puțin precisă decît metoda lui Ang.

4.1.3.3. **Sisteme cu mai mulți complecși în echilibru.** Se consideră sistemele în care $N>2$, iar complecșii prezenți simultan se formează în urma unor echilibre de tipul:

$$\begin{aligned} B+A &\rightleftharpoons BA\\ BA+A &\rightleftharpoons BA_2\\ &\cdots\\ BA_{n-2}+A &\rightleftharpoons BA_{n-1}\\ BA_{n-1}+A &\rightleftharpoons BA_n \end{aligned} \tag{68}$$

cărora le corespund constantele succesive de stabilitate $K_1, K_2, \ldots K_n$ și constantele totale $\beta_1=K_1$, $\beta_2=K_1\cdot K_2$, $\beta_n=K_1\cdot K_2\cdots K_n$. Concentrațiile totale de reactant **B** și **A**, se pot scrie în acest caz:

$$\mathbf{B}=b+[BA]+[BA_2]+\cdots[BA_N]=b\sum_0^N\beta_n\cdot a^n \tag{69}$$

$$\mathbf{A}=a+[BA]+2\,[BA_2]+\cdots N\,[BA_N]=a+b\sum_1^N n\cdot\beta_n\cdot a^n. \tag{70}$$

Atunci cînd se măsoară absorbţia optică la o lungime de undă la care ligandul A nu absoarbe lumina, extincţia soluţiei este:

$$\mathcal{E} = \frac{e_0 + e_1 \cdot \beta_1 a + e_2 \cdot \beta_2 a^2 + \cdots e_n \cdot \beta_n \, a^n}{1 + \beta_1 a + \beta_2 a^2 + \cdots \beta_n \cdot a^n} = \frac{\sum_0^N e_n \cdot \beta_n \cdot a^n}{\sum_0^N \beta_n \cdot a^n} \cdot \qquad (71)$$

Ecuaţia (71) conţine $2N+1$ parametri independenţi, ceea ce conduce la interpretări dificile ale măsurătorilor absorbţiei optice în cazul sistemelor în care sînt prezenţi trei sau mai mulţi complecşi. Ecuaţia (71) se simplifică atunci cînd unul sau doi dintre complecşi au stabilităţi mari, mult diferite de ale celorlalţi şi deci pot fi consideraţi separat şi rezolvaţi printr-una din metodele descrise în 4.1.3.1. sau 4.1.3.2. Aici vor fi analizate cazurile în care constantele succesive de stabilitate au valori apropiate şi, ca atare, trebuie luaţi în considerare toţi complecşii prezenţi.

Procedeul general presupune că la concentraţii foarte mici de ligand se formează numai primul complex, astfel că valorile e_0, e_1 şi β_1 pot fi determinate din măsurări de absorbţie optică în această regiune de concentraţii. Datele obţinute sînt combinate cu acelea măsurate pentru soluţii ce conţin concentraţii ceva mai mari de ligand, cînd se presupune că s-a format şi al doilea complex. Se pot găsi astfel valorile lui e_2 şi β_2. Operaţia poate fi repetată mai departe dar valorile care se obţin sînt din ce în ce mai puţin precise.

Similar, în cazul unui exces foarte mare de ligand, poate fi presupusă existenţa numai a complexului cel mai înalt BA_n şi să se determine e_n şi β_n. Aceste valori e_n şi β_n permit interpretarea măsurărilor de absorbţie optică la concentraţii ceva mai mici de ligand, cînd se presupune că s-a format şi complexul BA_{n-1}, astfel că se găsesc valorile e_{n-1} şi β_{n-1}. Repetarea operaţiei în continuare conduce la obţinerea unor valori aproximative pentru constantele succesive, deoarece erorile introduse cresc o dată cu folosirea în calcul a valorilor corespunzătoare complecşilor precedenţi. De cele mai multe ori relaţiile dintre diferiţii parametri se rezolvă grafic.

O metodă care îmbină aceste procedee cu analiza grafică logaritmică a fost dată de L. Newman şi D. N. Hume [34]. Cu această metodă pot fi determinate constante succesive cu valori apropiate, cu condiţia ca la anumite lungimi de undă să nu absoarbă lumina mai mult de trei componente ale echilibrului. La un exces de ligand se presupune formarea numai a complecşilor succesivi superiori BA_{n-2}, BA_{n-1} şi BA_n în urma unui echilibru de tip (68). Dacă la absorbţia luminii participă toţi aceşti complecşi, absorbţia soluţiei va fi dată de relaţia:

$$A_s = e_{n-2}[BA_{n-2}] + e_{n-1}[BA_{n-1}] + e_n[BA_n]. \qquad (72)$$

Cînd toată cantitatea de reactant B a fost complexată, se poate scrie că

$$\mathbf{B} = [BA_{n-2}] + [BA_{n-1}] + [BA_n]. \qquad (73)$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru aflarea coeficientului de extincție e_n se folosește un exces mare de ligand, presupunîndu-se că s-a format numai complexul BA_n. Atunci:

$$A_s^o = e_n \cdot [BA_n] = e_n \cdot \mathbf{B}, \tag{74}$$

deoarece $[BA_n] \approx \mathbf{B}$.

Combinînd ecuațiile (72), (73) și (74) cu expresiile constantelor succesive de stabilitate K_n și K_{n-1} se obține:

$$K_{n-1} = \frac{A_s - \mathbf{B} \cdot e_{n-2}}{[\mathbf{B}(e_{n-1} + e_n \cdot K_n \cdot \mathbf{A}) - A_s(1 + K_n \mathbf{A})] \cdot \mathbf{A}}. \tag{75}$$

Ecuația (75) conține mărimile necunoscute K_{n-1}, K_n, e_{n-1} și e_{n-2}. Pusă sub forma:

$$A_s = K_{n-1}[K_n(e_n \cdot \mathbf{B} - A_s)\,\mathbf{A} - A_s + e_{n-1}\mathbf{B}]\,\mathbf{A} + e_{n-2} \cdot \mathbf{B}, \tag{76}$$

ecuația (76) poate fi rezolvată grafic, reprezentarea ei în coordonate A_s și $[K_n(e_n \cdot \mathbf{B} - A_s)\,\mathbf{A} - A_s + e_{n-1}\mathbf{B}]\mathbf{A}$, fiind o dreaptă cu panta K_{n-1}. Valoarea intersecției cu axa A_s este $e_{n-2} \cdot \mathbf{B}$ de unde rezultă e_{n-2}.

Prin alegerea potrivită a lungimii de undă la care se fac măsurările de absorbție optică, rezolvarea ecuației (76) se simplifică. Astfel, cînd $e_n \neq 0$, $e_{n-1} \neq 0$, iar $e_{n-2} = 0$, ecuația (76) devine:

$$K_n(e_n\mathbf{B} - A_s)\mathbf{A} - A_s = \frac{1}{K_{n-1}} \cdot \frac{A_s}{\mathbf{A}} - e_{n-1} \cdot \mathbf{B}, \tag{77}$$

formă ce permite determinarea coeficientului e_{n-1} și verificarea suplimentară a valorii constantei K_{n-1}.

Cînd $e_n \neq 0$, iar $e_{n-2} = 0$, ecuația (76) ia forma:

$$\left(\frac{e_n \cdot \mathbf{B} - A_S}{A_s}\right)\mathbf{A} = \frac{1}{K_n \cdot K_{n-1}} \cdot \frac{1}{\mathbf{A}} + \frac{1}{K_n}, \tag{78}$$

care permite determinarea lui K_{n-1} din panta dreptei ce se obține la reprezentarea membrului stîng al ecuației (78) în funcție de $\frac{1}{\mathbf{A}}$.

Valoarea lui K_n rezultă ca intersecție a acestei drepte cu axa pe care s-a figurat membrul stîng al ecuației (78). În cazul în care K_n se cunoaște, ecuația (78) se pune în formă logaritmică:

$$\lg\left[\frac{K_n(e_n\mathbf{B} - A_s)\mathbf{A} - A_s}{A_s}\right] = -\lg \mathbf{A} - \lg K_{n-1}. \tag{79}$$

Reprezentarea membrului stîng al ecuației (79) în funcție de $\lg \mathbf{A}$ este o dreaptă care intersectează ordonata pe care s-a figurat mărimea $\lg\left[\frac{K_n(e_n\mathbf{B} - A_s)\mathbf{A} - A_s}{A_s}\right]$ la valoarea $-\lg K_{n-1}$. Metoda se aplică mai ușor, folosind relații simplificate, dacă la exces de ligand se formează numai doi complecși. Cînd nu este posibilă găsirea unei lungimi de undă la care să absoarbă numai unul din complecși, din ecuația (76) rezultă:

$$A_s = K_n\mathbf{A} \cdot (e_n\mathbf{B} - A_s) + e_{n-1}\,\mathbf{B}. \tag{80}$$

Mărimile necunoscute K_n și e_{n-1} sînt găsite ca pantă și respectiv intersecție cu ordonata, a dreptei ce corespunde reprezentării grafice a ecuației (80), dacă s-a luat pe ordonată A_s, iar pe abscisă termenul $\mathbf{A}(e_n\mathbf{B}-A_s)$.

În cazul în care la o lungime de undă numai unul din cei doi complecși absoarbe lumina, $e_{n-1}=0$ și ecuația (80) se simplifică fiind posibilă o rezolvare logaritmică a formei:

$$\lg\left[\frac{e_n\cdot\mathbf{B}-A_s}{A_s}\right]=-\lg\mathbf{A}-\lg K_n, \qquad (81)$$

și găsirea lui K_n.

Aplicarea acestei metode la determinarea constantelor de stabilitate ale complecșilor succesivi inferiori BA, BA_2 și BA_3 este oarecum diferită, în funcție de stabilitatea complecșilor formați. Cînd primii complecși sînt puțin stabili, pentru a se forma trebuie luată o concentrație de ligand A mai mare decît concentrația grupării centrale B. Relațiile la care se ajunge sînt similare cu cele obținute pentru complecșii succesivi superiori, iar rezolvarea lor se face analog.

Un alt mod de lucru trebuie adoptat dacă primul complex BA ce se formează este mai puțin stabil decît complexul BA_2. Pentru a avea în soluție numai complex BA, este necesar în acest caz un exces de reactiv B, ($\mathbf{B}\gg\mathbf{A}$). Coeficientul molar de extincție e_1 astfel determinat se introduce în relații ce permit aflarea constantelor K_1 și K_2.

Cînd ambii complecși BA și BA_2 sînt foarte stabili, se poate determina valoarea primei constante K_1 lucrînd cu soluții de aceeași concentrație de B și A. De remarcat că în cazul absorbției grupării centrale B, coeficientul molar de extincție e_0 se determină din soluția de reactant B ce nu conține ligand A.

Metoda lui Newman și Hume este destul de aproximativă datorită presupunerilor făcute și poate fi aplicată numai în cazul efectuării determinărilor la lungimi de undă la care să absoarbă numai două sau trei specii. Prin această metodă se determină mai precis primele două constante succesive K_1 și K_2 și, de asemenea, ultimele două K_n și K_{n-1}. În condiții favorabile, constantele K_3 și K_{n-2} se pot aproxima [35] utilizînd valorile cunoscute ale constantelor și coeficienților de extincție. De exemplu, pentru aproximarea constantei K_3 se consideră echilibrul speciilor BA, BA_2 și BA_3 și se măsoară absorbția optică la o lungime de undă la care, pentru determinarea constantelor K_1 și K_2 s-a presupus că BA_3 nu absoarbe. Introducînd în calcul valorile constantelor succesive K_1 și K_2 și ale coeficienților de extincție e_1 și e_2 se găsește o diferență între absorbția A_s calculată și cea măsurată. Diferența este atribuită absorbției complexului BA_3, pentru care se poate evalua astfel constanta de formare K_3.

La rezultate mai bune se ajunge cu ajutorul metodei de extrapolare propusă de K. B. Iațimirski [36]. Dacă în ecuația (71) se introduc notațiile $\mathcal{E}-e_0=\overline{\mathcal{E}}$, $e_1-e_0=\Delta e_1$, ... $e_n-e_0=\Delta e_n$, atunci aceasta devine:

$$\overline{\mathcal{E}}=\frac{\Delta e_1\cdot\beta_1\cdot a+\Delta e_2\cdot\beta_2\cdot a^2+\cdots\Delta e_n\cdot\beta_n\cdot a^n}{1+\beta_1\cdot a+\beta_2\cdot a^2+\cdots\beta_n\cdot a^n}. \qquad (82)$$

Considerînd funcţia:

$$f_1 = \frac{\overline{\mathcal{E}}}{a} = \frac{\Delta e_1 \cdot \beta_1 + \Delta e_2 \cdot \beta_2 \cdot a + \cdots \Delta e_n \cdot \beta_n \cdot a^{n-1}}{1 + \beta_1 \cdot a + \beta_2 \cdot a^2 + \cdots \beta_n \cdot a^n}, \tag{83}$$

se poate observa că:

$$\lim_{a \to 0} f_1 = \Delta e_1 \cdot \beta_1, \tag{84}$$

Deci, luînd pe abscisă concentraţia de ligand la echilibru a, iar pe ordonată funcţia f_1, intersecţia curbei cu axa f_1 reprezintă valoarea produsului celor doi parametri referitori la primul complex BA care se formează la concentraţii mici de ligand.

O altă funcţie convenabilă f_2 rezultă din derivarea funcţiei f_1:

$$f_2 = \frac{\mathrm{d}f_1}{\mathrm{d}a} = \frac{f_1 - \Delta e_1 \cdot \beta_1}{a}.$$

Extrapolarea grafică a funcţiei f_2:

$$\lim_{a \to 0} f_2 = \Delta e_2 \cdot \beta_2 - \Delta e_1 \cdot \beta_1^2, \tag{85}$$

în coordonatele f_2 şi a conduce la o ecuaţie ce conţine produsul parametrelor celui de-al doilea complex, BA_2.

Procedînd în mod similar, se găseşte că:

$$\lim_{a \to 0} f_n = \Delta e_n \cdot \beta_n - \Delta e_1 \cdot \beta_1^n. \tag{86}$$

Deci din măsurările absorbţiei optice la concentraţii mici de ligand rezultă un număr de n ecuaţii ce conţin produsele a $2n$ parametri. Pentru a găsi valorile constantelor β_1, $\beta_2 \ldots \beta_n$ şi ale mărimilor Δe_1, $\Delta e_2 \ldots \Delta e_n$ se procedează la găsirea a încă unui set de n ecuaţii cu ajutorul altor funcţii ce rezultă din măsurări de absorbţie optică pentru soluţii ce conţin exces de ligand.

Dacă ecuaţia (71) se ordonează astfel ca variabila să fie a^{-1}, ea va avea forma:

$$\overline{\mathcal{E}} = \frac{\Delta e_n \cdot \beta_n + \Delta e_{n-1} \beta_{n-1} \cdot a^{-1} + \cdots \Delta e_1 \cdot \beta_1 \cdot a^{-(n-1)}}{\beta_n + \beta_{n-1} \cdot a^{-1} + \cdots \beta_1 \cdot a^{-(n-1)} + a^{-n}}. \tag{87}$$

Extrapolarea lui $\overline{\mathcal{E}}$ atunci cînd $a^{-1} \to 0$ şi deci $a \to \infty$ este:

$$\lim_{a \to \infty} \overline{\mathcal{E}} = \Delta e_n \tag{88}$$

şi deci se găseşte coeficientul de extincţie al complexului celui mai înalt BA_n.

O altă funcţie utilă pentru determinarea constantelor de stabilitate este:

$$\varphi_1 = \frac{\overline{\mathcal{E}} \cdot \Delta e_n}{a^{-1}}$$

Scanned with OKEN Scanner

a cărei extrapolare

$$\lim_{a\to\infty} \varphi_1 = (\Delta e_{n-1} - \Delta e_n)\frac{\beta_{n-1}}{\beta_n}, \tag{89}$$

conduce la o ecuaţie ce conţine parametrii complexului BA_{n-1}.

Similar, extrapolarea funcţiei φ_{n-1} conduce la:

$$\lim_{a\to\infty} \varphi_{n-1} = (\Delta e_1 - \Delta e_n)\frac{\beta_1}{\beta_n}, \tag{90}$$

ecuaţie ce conţine date referitoare la primul complex, BA.

Pentru a găsi valorile limitelor (84), (85) ... (86) se reprezintă grafic f_1, $f_2 \ldots f_n$ în funcţie de concentraţia de ligand la echilibrul a. La concentraţii mici de ligand ($a\to 0$), dreptele ce rezultă intersectează axa pe care s-au figurat funcţiile respective, în puncte care corespund valorilor limitelor (84), (85) ... (86). În mod similar, la reprezentarea grafică a funcţiilor $\bar{\mathcal{E}}$, φ_1, φ_2 ... ... φ_n faţă de concentraţia de ligand la echilibru a, rezultă mai multe drepte ce intersectează axa pe care s-au figurat funcţiile respective. Pentru concentraţii mari de ligand ($a\to\infty$), în punctele de intersecţie se obţin valorile limitelor (88), (89) ... (90).

Ecuaţiile (84), (85) ... (96) şi (88), (89) ... (90) constituie un sistem de $2n$ ecuaţii cu $2n$ necunoscute, care rezolvat dă valorile pentru β_1. β_2 ... β_n şi e_1, e_2 ... e_n. Rezolvarea sistemului este greu de efectuat fără un calculator electronic.

Metoda se aplică mai ales la complecşii slabi, la care se poate face aproximarea $a \approx \mathbf{A}$. La complecşii stabili este necesară determinarea concentraţiei de ligand la echilibru a, eventual prin metode potenţiometrice. În această variantă, metoda lui I a ţ i m i r s k i a fost aplicată la determinarea constantelor de stabilitate ale complecşilor formaţi în sistemul Cr II — acid acetic [37] şi în sistemul nitrobenzen-poliioduri [38].

Rezultate bune au fost obţinute printr-o variantă a acestei metode propusă de K. B. I a ţ i m i r s k i şi L. I. B u d a r i n [39]. Ecuaţia (71) se scrie sub forma:

$$\mathcal{E} - e_0 = (e_1 - \mathcal{E})\cdot\beta_1 a + (e_2 - \mathcal{E})\,\beta_2 a^2 + \cdots (e_n - \mathcal{E})\beta_n \cdot a^n = \sum_1^N (e_n - \mathcal{E})\,\beta_n a^n \tag{91}$$

Prin împărţirea ecuaţiei (91) cu termenul $\beta_1 a$, rezultă:

$$\frac{\mathcal{E} - e_0}{\beta_1 a} = (e_1 - \mathcal{E}) + (e_1 - \mathcal{E})K_2 \cdot a + (e_3 - \mathcal{E})K_2 \cdot K_3 \cdot a^2 + \cdots, \tag{92}$$

în care K_2, K_3 ... sînt constantele succesive. Rearanjarea termenilor ecuaţiei (92) conduce la expresia:

$$\mathcal{E} = e_1 + \frac{e_0 - \mathcal{E}}{\beta_1 a} + (e_2 - \mathcal{E})\,K_2 a + (e_3 - \mathcal{E})\,K_2 \cdot K_3 \cdot a^2 + \cdots, \tag{93}$$

în care la concentraţii mici de ligand ($a\to 0$), ultimii termeni ai ecuaţiei (93) ce sînt înmulţiţi cu a, se anulează şi deci

$$\mathcal{E} = e_1 + \frac{e_0 - \mathcal{E}}{a}\cdot\frac{1}{\beta_1}. \tag{94}$$

Reprezentarea grafică a funcţiei

$$f_1 = \frac{e_0 - \mathfrak{E}}{a}$$

în coordonate f_1 şi $\mathfrak{E}$ ste o dreaptă cu panta egală cu β_1^{-1}. În punctul de intersecţie al acestei drepte cu dreapta $\mathfrak{E} = e_0$, ecuaţia (94) devine:

$$e_0 = e_1 + f_1^0 \cdot \frac{1}{\beta_1}, \tag{95}$$

în care mărimea f_1^0 este valoarea funcţiei f_1 în punctul de intersecţie. După înlocuirea valorilor f_1^0, e_0 şi β_1 în ecuaţia (95) se găseşte e_1.

Pentru obţinerea valorilor lui e_2 şi β_2 referitoare la complexul BA_2, se procedează similar, împărţind ecuaţia (91) cu termenul $\beta_2 \cdot a^2$, cînd rezultă:

$$\mathfrak{E} = e_2 + \left(\frac{e_0 - \mathfrak{E}}{\beta_1 a^2} + \frac{e_1 - \mathfrak{E}}{a}\right)\frac{1}{K_2} + (e_3 - \mathfrak{E})\, K_3 a + \cdots \tag{96}$$

Cînd $a \to 0$,

$$\mathfrak{E} = e_2 + \left(\frac{e_0 - \mathfrak{E}}{\beta_1 a^2} + \frac{e_1 - \mathfrak{E}}{a}\right)\frac{1}{K_2}. \tag{97}$$

Se poate apoi reprezenta grafic variaţia extincţiei soluţiei $\mathfrak{E}$, faţă de noua funcţie:

$$f_2 = \left(\frac{e_0 - \mathfrak{E}}{K_2 a} + \frac{e_1 - \mathfrak{E}}{a}\right),$$

cînd rezultă o dreaptă cu panta K_2^{-1}. La intersecţia acestei drepte cu dreapta $\mathfrak{E} = e_0$, valoarea funcţiei f_2 este f_2^0. Coeficientul molar de extincţie e_2 al complexului BA_2 se găseşte introducînd în ecuaţia:

$$e_2 = e_0 - \frac{f_2^0}{K_2}, \tag{98}$$

valorile lui K_2, e_0 şi f_2^0.

Operaţiile se pot repeta în continuare şi pentru complecşii $BA_3 \ldots BA_n$, dar precizia valorilor găsite pentru constantele succesive şi coeficienţii molari de extincţie este din ce în ce mai mică.

Pentru determinarea mai precisă a parametrilor referitori la complecşii superiori, se repetă operaţiile indicate la exces de ligand. Ecuaţia (71) avînd ca variabilă a^{-1}, conduce la aflarea coeficientului de extincţie e_n al complexului BA_n, dacă se construieşte variaţia lui $\mathfrak{E}$ în funcţie de a^{-1}, cînd $a \to \infty$. Ecuaţia (71) se poate scrie şi sub forma:

$$(\mathfrak{E} - e_n)\,\beta_n = (e_{n-1} - \mathfrak{E})\,\beta_{n-1} \cdot a^{-1} + (e_{n-2} - \mathfrak{E})\,\beta_{n-2} \cdot a^{-2} + \cdots + \cdots (e_0 - \mathfrak{E})\, a^{-n}. \tag{99}$$

Împărţirea ecuaţiei (99) cu factorul $\beta_{n-1} \cdot a^{-1}$, conduce la expresia:

$$\mathfrak{E} = e_{n-1} + \frac{e_n - \mathfrak{E}}{a^{-1}}\, K_n + (e_{n-2} - \mathfrak{E})\,\frac{a^{-1}}{K_{n-1}} + \cdots \tag{100}$$

Cînd $a \to \infty$, deoarece $a^{-1} \to 0$, termenii ce conţin a^{-1} la numărător dispar, astfel că:

$$\mathcal{E} = e_{n-1} + \frac{e_n - \mathcal{E}}{a^{-1}} K_n. \tag{101}$$

Reprezentarea grafică a variaţiei extincţiei soluţiei $\mathcal{E}$ faţă de funcţia φ_1:

$$\varphi_1 = \frac{e_n - \mathcal{E}}{a^{-1}},$$

este o dreaptă cu panta K_n. La punctul de intersecţie al acestei drepte cu dreapta $\mathcal{E} = e_0$, funcţia φ_1 are valoarea φ_1^0, care introdusă împreună cu e_n şi K_n în ecuaţia:

$$e_{n-1} = e_n - \varphi_1^0 K_n, \tag{102}$$

permite găsirea coeficientului e_{n-1}.

Similar, pentru aflarea lui K_{n-1} şi e_{n-2} se împarte ecuaţia (99) cu termenul $\beta_{n-2} \cdot a^{-2}$, cînd pentru $a \to \infty$ rezultă:

$$\mathcal{E} = \left[\frac{e_{n-1} - \mathcal{E}}{a^{-1}} - \frac{(\mathcal{E} - e_n) K_n}{a^{-1}} \right] K_{n-1} + e_{n-2}. \tag{103}$$

Reprezentarea grafică a variaţiei lui $\mathcal{E}$ în raport cu funcţia φ_2

$$\varphi_2 = \frac{e_{n-1} - \mathcal{E}}{a^{-1}} - \frac{(\mathcal{E} - e_n) K_n}{a^{-1}},$$

este o dreaptă cu panta K_{n-1}. Din valoarea φ_2^0 a funcţiei φ_2 la intersecţia acestei drepte cu dreapta $\mathcal{E} = e_0$, împreună cu e_0 şi K_{n-1}, introduse în ecuaţia:

$$e_{n-2} = e_n - \varphi_2^0 \cdot K_{n-1}, \tag{104}$$

se calculează coeficientul de extincţie al complexului BA_{n-2}. Procedînd în mod analog, se găsesc parametrii corespunzători pentru BA_2 şi BA.

Evident, valorile obţinute pentru K_2 şi K_1 vor fi mai puţin precise, deoarece conţin însumarea tuturor erorilor introduse o dată cu valorile lui $K_n, K_{n-1} \ldots$ şi e_n, e_{n-1} etc. Concordanţa acestor valori, găsite pentru exces de ligand A (condiţia $a \to \infty$) cu valorile pentru cantităţi mici de ligand (condiţia $a \to 0$), constituie o verificare a valorilor obţinute pentru constantele de stabilitate.

Procedeul a fost aplicat practic asupra determinărilor făcute de N e w m a n şi H u m e [34] pentru complexul Bi cu Cl^-, găsindu-se valori concordante cu cele ale autorilor citaţi. O altă aplicare a fost făcută la sistemul Fe III—SCN^- în soluţii apoase, fiind determinate constantele de stabilitate ale complecşilor $Fe—(SCN)_n^{3-n}$, $(n = 1 \ldots 6)$ [40].

Constantele de stabilitate ale complecşilor succesivi, determinate prin metode de extrapolare, au valori aproximative ce pot fi rafinate printr-unul din procedeele descrise în 2.1.1.2. La rezultate mai precise duce calculul funcţiilor $n(a)$ şi $\alpha_c(a)$ atunci cînd este posibilă obţinerea acestora din date spectrofotometrice. Obţinerea valorilor lui $\bar{n}$ şi interpretarea curbei de for-

mare $\bar{n}(a)$ a fost discutată în 4.1.2.2., iar determinarea constantelor succesive de stabilitate din această curbă în 2.1.2.

Pentru determinarea funcției α_c este necesară găsirea unei lungimi de undă la care să nu absoarbă decît complexul BA_c (numai $e_c \neq 0$). În acest caz, ecuația (71) ia forma:

$$\mathfrak{E} = \frac{e_c \cdot \beta_c \cdot a^c}{\sum_0^N \beta_n \cdot a^n} = e_c \cdot \alpha_c. \tag{105}$$

Dacă într-un anumit domeniu de concentrații tot reactantul B este complexat în BA_c, atunci $\alpha_c = 1$ (deoarece practic complexul nu este disociat) și deci se poate determina e_c. În cazul cînd $c = N$, coeficientul e_c se poate obține la extrapolarea funcției $\mathfrak{E}$ către a cînd $a \to \infty$. Cunoscînd coeficintul e_c, funcția α_c rezultă din ecuația (105). Determinarea constantelor de stabilitate cu ajutorul funcțiilor α_c a fost descrisă în (2.1.2.).

4.1.3.4. **Sisteme cu echilibre auxiliare.** În multe echilibre, alături de reacția principală formatoare de complecși, se desfășoară reacții auxiliare de hidroliză a grupării centrale, de disociere a ligandului sau reacții de complexare cu un ligand auxiliar A. Metodele tratate pînă acum în acest capitol au presupus inexistența echilibrelor auxiliare sau neglijarea lor datorită unor condiții experimentale. Totuși cînd desfășurarea calitativă și cantitativă (constantele de disociere, hidroliză) a reacțiilor auxiliare se cunoaște, ele pot fi folosite pentru studiul formării complecșilor, după același principiu ca cel descris pentru reacțiile competitive.

În reacția de disociere:

$$AH_j \rightleftharpoons A + jH,$$

ionul de hidrogen este ligandul, iar A funcționează ca grupare centrală, pentru ca în reacția formatoare de complecși de tip

$$B + nA \rightleftharpoons BA_n,$$

A să devină ligand. Aceste două reacții sînt competitive, deoarece pentru A concurează atît ligandul H cît și gruparea centrală B.

Este convenabil să se studieze spectrofotometric variația absorbției optice a soluției atunci cînd se modifică echilibrul de formare a complecșilor prin intermediul ionilor de hidrogen, deoarece acești au coeficient de extincție nul, iar măsurarea pH-ului se face ușor. Influența variației pH-ului asupra reacției formatoare de complecși a fost analizată din punct de vedere calitativ în 4.1.2.1.

O metodă de determinare a constantelor de stabilitate cînd ligandul însuși disociază a fost dată de A. A g r e n [41]. Se consideră că în urma unei reacții de tip:

$$B + nAH \rightleftharpoons BA_n + nH \tag{106}$$

se formează un singur complex BA_n pentru care constanta aparentă de stabilitate este

$$\beta'_n = \frac{[BA_n]\cdot h^n}{(\mathbf{B}-[BA_n])\,(\mathbf{A}-n\,[BA_n])^n}\cdot \tag{107}$$

Ţinînd seama de legea lui B e e r pentru cazul cînd numai complexul absoarbe lumina ($e_n \neq 0$, $e_A = 0$, $e_0 = 0$) şi de faptul că termenul $n[BA_n]$ este mic faţă de **A** datorită excesului de ligand, ecuaţia (107) devine:

$$\beta'_n = \frac{\frac{A_s}{e_n}\cdot h^n}{\left(\mathbf{B}-\frac{A_s}{e_n}\right)\cdot \mathbf{A}^n}\cdot \tag{108}$$

Prin regruparea termenilor ecuaţiei (108), rezultă:

$$\frac{\mathbf{B}}{A_s} = \frac{1}{e_n} + \frac{h^n}{\mathbf{A}^n}\cdot\frac{1}{\beta'_n\cdot e_n}\cdot \tag{109}$$

Reprezentarea grafică $\frac{\mathbf{B}}{A_s} = f\left(\frac{h^n}{\mathbf{A}^n}\right)$ este o dreaptă cu panta $\frac{1}{\beta'_n\cdot e_n}\cdot$ Această dreaptă intersectează axa pe care s-a figurat $\frac{\mathbf{B}}{A_s}$ la valoarea $\frac{1}{e_n}\cdot$

Dacă în exces de ligand se formează doi complecşi succesivi care se găsesc într-un echilibru de forma:

$$BA_{n-1} + A\mathrm{H} \rightleftarrows BA_n + \mathrm{H}, \tag{110}$$

constanta K_n are expresia

$$K_n = \frac{\beta'_n}{\beta'_{n-1}} = \frac{[BA_n]\cdot h}{[BA_{n-1}]\cdot[A\mathrm{H}]}\cdot \tag{111}$$

Datorită excesului de ligand şi presupunînd că absorb numai cei doi complecşi:

$$\mathbf{B} = [BA_{n-1}] + [BA_n] \tag{112}$$

şi

$$A_s = e_{n-1}[BA_{n-1}] + e_n[BA_n]. \tag{113}$$

Introducerea egalităţilor (112) şi (113) în ecuaţia (111) conduce la:

$$\frac{\mathbf{B}}{A_s} = \frac{1}{e_n} + \frac{1}{e_n\cdot K_n}\cdot\left(\frac{h}{[A\mathrm{H}]}\,\frac{A_s - e_{n-1}\cdot\mathbf{B}}{A_s}\right)\cdot \tag{114}$$

Dacă se cunoaşte coeficientul de extincţie al primului complex e_{n-1}, se obţine $\frac{1}{e_n}$ şi $\frac{1}{K_n\cdot e_n}$ pentru al doilea complex, ca intersecţie a dreptei cu axa $\frac{\mathbf{B}}{\mathrm{A}_s}$ şi respectiv pantă a dreptei:

$$\frac{\mathbf{B}}{A_s} = f\left(\frac{\mathrm{h}}{[A\mathrm{H}]}\cdot\frac{A_s - e_{n-1}\mathbf{B}}{A_s}\right).$$

Scanned with OKEN Scanner

Cînd disocierea lui AH este condiţionată de valoarea constantei sale de disociere, atunci în ecuaţia (114) termenul $[AH]$ trebuie să se înlocuiască prin $\mathbf{A}\frac{K^H}{h+K^H}$. Dacă nu se cunoaşte coeficientul e_{n-1}, dar se cunoaşte e_n şi se ţine cont de echilibrul (106), ecuaţia (114) ia forma:

$$\frac{\mathbf{B}}{A_s}=\frac{1}{e_{n-1}}-\left(\frac{e_n\cdot\mathbf{B}-A_s}{A_s}\cdot\frac{1}{h_n}\right)\cdot\frac{K_n\cdot\mathbf{A}}{e_{n-1}}. \qquad (115)$$

Reprezentarea grafică a ecuaţiei (115) sub forma:

$$\frac{\mathbf{B}}{A_s}=f\left(\frac{e_n\cdot\mathbf{B}-A_s}{A_s}\cdot\frac{1}{h^n}\right)$$

este o dreaptă din a cărei pantă şi intersecţie cu axa $\frac{\mathbf{B}}{A_s}$ poate fi aflat coeficientul e_{n-1} şi constanta K_n. Ecuaţia (115) poate fi folosită şi în cazul cînd nu se cunoaşte numărul n de protoni, întrucît la introducerea diferitelor valori pentru n se obţine o dependenţă liniară numai pentru cea corectă.

Prin expresii simple, analoge ecuaţiilor (109), (114) şi (115) poate fi studiată reacţia formatoare de complecşi şi cînd are loc hidroliza grupării centrale B [42], [43].

J. Colleter [44] face un studiu amplu asupra reacţiilor formatoare de complecşi, luînd în considerare atît disocierea ligandului cît şi hidroliza simultană a grupării centrale. Se consideră că, pe lîngă echilibrele de formare ale complecşilor de tip BA_n,

$$\begin{aligned} B+n_1A &\rightleftharpoons BA_{n_1}\\ BA_{n_1}+n_2A &\rightleftharpoons BA_{n_1+n_2} \qquad (116)\\ BA_{n-1}+A &\rightleftharpoons BA_n \qquad n=\sum^{N} n_i \end{aligned}$$

pot avea loc şi reacţiile secundare:

$$\begin{aligned} A+H &\rightleftharpoons AH\\ AH+H &\rightleftharpoons AH_2 \qquad (117)\\ &\cdots\\ AH_{j-1}+H &\rightleftharpoons AH_j \end{aligned}$$

şi, de asemenea,

$$\begin{aligned} B+H_2O &\rightleftharpoons BOH+H\\ BOH+H_2O &\rightleftharpoons B(OH)_2+H. \qquad (118)\\ &\cdots\\ B(OH)_{h-1}+H_2O &\rightleftharpoons B(OH)_h+H. \end{aligned}$$

Se poate proceda astfel ca păstrînd neschimbate cantităţile de B şi A să se influenţeze echilibrele formatoare de complecşi (116) cu ajutorul reacţiilor de tip (117) şi (118). Ambele serii de echilibre (117) şi (118) sînt influenţate de pH, care constituie o variabilă convenabilă în măsurările de absorbţie optică (v. 4.1.1.1.).

Pentru simplitate se consideră numai acele trepte ale reacţiilor de disociere şi hidroliză care corespund proceselor ce predomină în domeniul de pH considerat şi sînt caracterizate cantitativ prin constantele corespunzătoare K_{a_1} şi χ.

Dacă la un exces de ligand în mediu acid se formează numai primul complex BA_{n_1}, se pot scrie următoarele relaţii:

$$\mathbf{B}-[BA_{n_1}]=b+[B\mathrm{OH}]=b\cdot\left(1+\frac{\chi_1}{h}\right) \tag{119}$$

$$\mathbf{A}-n_1[BA_{n_1}]=a+[A\mathrm{H}]=a(1+K_{a_1}\cdot h). \tag{120}$$

Se introduc notaţiile:

$$\left(1+\frac{\chi_1}{h}\right)=V \text{ şi } (1+K_{a_1}\cdot h)=U. \tag{121}$$

La tărie ionică şi temperatură constantă, concentraţia complexului BA_{n_1} este o funcţie exclusivă de $\mathbf{B}$, $\mathbf{A}$ şi pH:

$$[BA_{n_1}]=f(\mathbf{B}, \mathbf{A}, pH).$$

Inegalitatea $0<[BA_{n_1}]<\mathbf{B}$ combinată cu ecuaţia (120) conduce la

$$a+[A\mathrm{H}]+n_1\mathbf{B}>\mathbf{A}>a+[A\mathrm{H}].$$

Rezultă că atunci cînd se aproximează $\left|\frac{\Delta\mathbf{A}}{\mathbf{A}}\right|<\frac{n_1\mathbf{B}}{\mathbf{A}}$, eroarea comisă este mică deoarece n_1 este mic, iar $\mathbf{B}<\mathbf{A}$. Practic, concentraţia reactanţilor A şi B este de ordinul 10^{-2} mol/l, respectiv 10^{-4} mol/l.

Relaţia (120) în care s-a înlocuit una din notaţiile (121), devine $a\cdot U\simeq\mathbf{A}$, care introdusă la rîndul său în expresia constantei de stabilitate β_{n_1} împreună cu concentraţiile din ecuaţia (119), conduce la

$$\beta_{n_1}=\frac{U^{n_1}\cdot V[BA_{n_1}]}{\mathbf{A}^{n_1}\cdot(\mathbf{B}-[BA_{n_1}])}. \tag{122}$$

Din expresia (122) se poate scoate apoi concentraţia primului complex BA_{n_1}

$$[BA_{n_1}]=\mathbf{B}\left(1+\frac{U^{n_1}\cdot V}{\beta_{n_1}\mathbf{A}^{n_1}}\right)^{-1}. \tag{123}$$

Cînd la lungimea de undă la care se lucrează absoarbe numai complexul BA_{n_1}, ţinînd seama de legea lui B e e r se poate scrie:

$$A_s=\varepsilon_1[BA_{n_1}]=\varepsilon_1\mathbf{B}\cdot\left(1+\frac{U^{n_1}V}{\beta_{n_1}\mathbf{A}^{n_1}}\right)^{-1}. \tag{124}$$

Scanned with OKEN Scanner

Ecuația (124) conține trei necunoscute e_1, β_{n_1} și n_1 care se pot afla în urma rezolvării unui sistem format din trei ecuații (124), care se obțin pentru măsurările absorbției optice la trei valori ale pH-ului.

Rezolvarea este mai simplă atunci cînd se cunoaște coeficientul stoichiometric n_1. În acest caz, din două valori $A_{s(1)}$ și $A_{s(2)}$ corespunzătoare la două valori ale pH-ului ($p\mathrm{H}_1$ și $p\mathrm{H}_2$), introduse în relația (124) scrisă sub forma:

$$e_1=\frac{A_s}{\mathbf{B}}\left(1+\frac{U^{n_1}\cdot V}{\beta_{n_1}\cdot \mathbf{A}^{n_1}}\right), \tag{125}$$

se găsește valoarea lui e_1,

$$e_1=\cdot\frac{A_{s(2)}}{\mathbf{B}}\cdot\frac{U_1^{n_1}V_1-U_2^{n_1}V_2}{U_1^{n_1}V_1^{n_1}-\frac{A_{s2}}{A_{s1}}U_2^{n_1}V_2}\cdot \tag{126}$$

În cazul formării celui de-al doilea complex, $BA_{n_1+n_2}$, rezolvarea este similară. În exces de ligand concentrația la echilibru a grupării centrale B poate fi neglijată astfel că expresiile concentrațiilor totale devin:

$$\mathbf{B}=[BA_{n_1}]+[BA_{n_1+n_2}] \tag{127}$$

$$\mathbf{A}=a+[A\mathrm{H}]+n_1[BA_{n_1}]+(n_1+n_2)\,[BA_{n_1+n_2}]. \tag{128}$$

Dacă din ecuația (128) se scade ecuația (127) amplificată cu n_1, se obține:

$$\mathbf{A}-n_1\mathbf{B}=a+[A\mathrm{H}]+n_2[BA_{n_1+n_2}]. \tag{129}$$

Ecuația (129) scrisă avînd în vedere notațiile (121), ia forma:

$$\mathbf{A}=n_1\mathbf{B}=aU+n_2[BA_{n_1+n_2}]. \tag{130}$$

Știind că:

$$\mathbf{A}-n_1\mathbf{B}=aU, \tag{131}$$

eroarea comisă $\left|\frac{\Delta\mathbf{A}}{\mathbf{A}}\right|<\frac{n_2\mathbf{B}}{\mathbf{A}}$ este neglijabilă și deci cu ajutorul ecuațiilor (127) și (131) introduse în expresia constantei β_{n_2}, se poate afla expresia concentrației complexului $BA_{n_1+n_2}$:

$$[BA_{n_1+n_2}]=\mathbf{B}\left(1+\frac{U^{n_2}}{\beta_{n_2}(\mathbf{A}-n_1\mathbf{B})^{n_2}}\right)^{-1}. \tag{132}$$

De remarcat că în ecuația (132) termenul V nu mai intervine deoarece tot reactantul B este considerat complexat și deci hidroliza grupării centrale nu mai are loc.

Dacă complexul $BA_{n_1+n_2}$ este singurul absorbant, legea lui Beer se poate scrie sub forma:

$$A_s=e_2[BA_{n_1+n_2}]=e_2\mathbf{B}\left(1+\frac{U^{n_2}}{\beta_{n_2}(\mathbf{A}-n_1\mathbf{B})^{n_2}}\right)^{-1}. \tag{133}$$

Scanned with OKEN Scanner

Valorile lui β_{n_1}, n_2 şi e_2 se obţin la rezolvarea sistemului format din trei ecuaţii (133) în care se introduc valorile corespunzătoare ale absorbţiilor optice pentru trei valori ale *p*H-ului.

Procedînd în mod similar pentru formarea celui de-al „*n*"-lea complex, se va găsi pentru concentraţia complexului BA_n expresia:

$$[BA_n]=\mathbf{B}\left(1+\frac{U^n}{\beta_n\left(\mathbf{A}-\mathbf{B}\sum_1^{n-1}n_i\right)^n}\right)^{-1}. \qquad (134)$$

în care $n=\sum_1^N n_i$.

Mai complicat este cazul cînd sînt prezenţi simultan doi complecşi succesivi, ambii absorbanţi. În acest caz:

$$A_s=e_1[BA_{n_1}]+e_2[BA_{n_1+n_2}]. \qquad (135)$$

Concentraţia primului complex BA_{n_1} se elimină între ecuaţiile (127) şi (135), obţinîndu-se relaţia:

$$A_s-e_1\mathbf{B}=(e_2-e_1)\ [BA_{n_1+n_2}]. \qquad (136)$$

Dacă în (136) se înlocuieşte concentraţia complexului $BA_{n_1+n_2}$ din ecuaţia (132), rezultă :

$$A_s-e_1\mathbf{B}=(e_2-e_1)\mathbf{B}\left(1+\frac{U^{n_2}}{\beta_{n_2}(\mathbf{A}-n_1\mathbf{B})}\right)^{-1}. \qquad (137)$$

Această ecuaţie este analogă cu ecuaţia (124), iar rezolvarea este similară cu condiţia ca valorile lui e_1 şi β_{n_1} să fie cunoscute anterior. În acest scop, se caută o lungime de undă la care absoarbe numai primul complex şi se determină în modul arătat mai sus valorile lui e_1 şi β_{n_1}.

Calculele se simplifică atunci cînd A este o bază (în sensul definiţiei lui Brönsted) infinit slabă şi B este un acid foarte slab. Datorită faptului că $K_j^H\to 0$ şi respectiv $\chi_h\to\infty$, expresiile U şi V tind către unitate, iar ecuaţiile (124), (132), (134) şi (137), care conţin aceşti termeni, se simplifică. Expresia concentraţiei primului complex devine în acest caz:

$$[BA_{n_1}]=\mathbf{B}\left(1+\frac{1}{\beta_{n_1}\cdot\mathbf{A}^{n_1}}\right)^{-1}. \qquad (138)$$

Variaţia *p*H-ului aduce modificări prea mici echilibrelor formatoare de complecşi (116) pentru a provoca modificarea absorbţiei optice. Pentru a putea aplica metoda şi relaţiile găsite, se variază concentraţia ligandului A în locul *p*H-ului. Practic, metoda nu mai este bazată pe reacţia competitivă de disociere sau hidroliză.

J. Colleter a aplicat această metodă la studiul complecşilor Fe III cu acidul salicilic, sulfosalicilic şi paraaminosalicilic (PAS) [44], comparînd datele obţinute cu cele din literatură [31], [41]. De asemenea, au fost determinate constantele complecşilor ferici ai vitaminei B_6 [45].

Utilizarea reacțiilor competitive în variantă spectrofotometrică se poate face nu numai în cazul reacțiilor de hidroliză sau disociere, ci și în cazul altor echilibre auxiliare. Astfel, de exemplu, pentru gruparea centrală B poate să concureze atît ligandul A, cît și ligandul auxiliar $\mathcal{A}$, conform echilibrelor:

$$B + nA \rightleftarrows BA_n \tag{139}$$

$$B + n\mathcal{A} \rightleftarrows B\mathcal{A}_n. \tag{140}$$

Dacă se cunoaște cantitativ echilibrul (140), poate fi studiată reacția de formare a complexului BA_n din măsurări ce se referă la echilibrul (140). Astfel de sisteme, de tip $B, A, \mathcal{A}$ cu ioni de tiocianat și sulfosalicilat ca liganzi auxiliari, s-au utilizat în studierea unor complecși de Fe III (46], [47], [48].

De asemenea, complecșii calciului și magneziului cu difosfatul și trifosfatul de adenozină au fost studiați spectrofotometric, utilizînd 8-hidroxichinolina ca ligand auxiliar [49].

Similar se procedează în cazul reacțiilor competitive, cînd pentru ligandul A concurează atît gruparea centrală B, cît și gruparea centrală auxiliară $\mathcal{B}$ după o reacție de tip:

$$\mathcal{B} + nA \rightleftarrows \mathcal{B}A_n. \tag{141}$$

Interpretările măsurărilor spectrofotometrice se simplifică cînd complecșii de tip $\mathcal{B}A_n$ absorb la altă lungime de undă decît cei de tip BA_n. În acest sens, este convenbail ionul de Fe II, ca grupare centrală auxiliară, complecșii săi fiind absorbanți la lungimi de undă mai mari decît complecșii corespunzători ai altor cationi. Studiul efectuat asupra complexului Fe II —o-fenantrolină a condus la informații privitoare la complecșii cu o-fenantrolina ai zincului [50], cobaltului, nichelului și cuprului [51].

4.2. ABSORBȚIOMETRIE ÎN INFRAROȘU

4.2.1. GENERALITĂȚI

Moleculele și părțile lor constitutive, atomii, execută diferite mișcări de rotație-vibrație, în funcție de starea energetică în care se află. Energiile de vibrație și rotație sînt cuantificate, moleculele situîndu-se din acest punct de vedere pe anumite nivele energetice. Pentru a produce trecerea moleculei pe un nivel energetic superior de rotație, este nevoie de o energie radiantă de ordinul a 0,005 eV, iar pentru schimbări în vibrația moleculei de 0,1 eV, adică o energie mult mai mică decît cea necesară schimbărilor electronice (2—10 eV). Rezultă că radiațiile din spectrul electromagnetic cu energii mai mari de 0,005 eV și mai mici de 2 eV vor putea fi absorbite de molecule provocînd trecerea acestora pe un nivel superior de rotație-vibrație, fără a produce tranziții electronice. Întrucît fiecare moleculă absoarbe numai radiații de o anumită frecvență se va obține o distribuție a energiei absorbite cu lungimea de undă, ceea ce alcătuiește spectrul de infraroșu.

Scanned with OKEN Scanner

Electrodinamica clasică și teoria cuantică modernă arată că interacțiunea radiațiilor cu substanța nu este posibilă decît dacă este însoțită de o variație a momentului electric de dipol. Sînt deci active în infraroșu numai acele vibrații sau rotații moleculare ce conduc la o variație a momentului electric de dipol, toate celelalte vibrații sau rotații fiind inactive în infraroșu. Unele mișcări moleculare pot fi însă puse în evidență prin efectul de difuziune moleculară a radiațiilor, care constituie fenomenul de bază al efectului R a m a n. Vibrațiile atomilor se efectuează fie în lungul axei ce unește doi atomi (vibrații de valență), fie perpendicular pe aceasta (vibrații de deformație), după cum este arătat în figura 4.28.

Studiul spectrelor de absorbție în infraroșu permite obținerea unor date interesante privind structura moleculei, ca: distanțele dintre atomi, unghiurile de valență, simetria și deci geometria ansamblului. Deși benzile de absorbție sînt caracteristice moleculei ca întreg, experiența arată că moleculele cu structură chimică asemănătoare prezintă spectre de infraroșu asemănătoare. Acest fapt îndreptățește considerarea cu oarecare aproximație a mișcărilor întregului edificiu ca fiind o însumare a vibrațiilor grupelor de atomi. Deși restul moleculei influențează într-o măsură mai mare sau mai mică mișcările fiecărei grupe de atomi, totuși benzile din anumite domenii ale spectrului de absorbție pot fi atribuite unor grupări de atomi ca: $-NO_2$(1 500—1 600 cm^{-1}), >C=O(1 540—1 870 cm^{-1}), —SH(2 550—2 600 cm^{-1}) etc.

Tăria legăturii grupei de atomi cu restul moleculei influențează mișcările ei și deci poate provoca deplasarea benzilor respective într-o parte sau alta a domeniului spectral indicat. Apariția unor asemenea frecvențe caracteristice de grup în spectrul de infraroșu indică în mod cert prezența grupurilor respective de atomi și deci permite elucidarea constituției moleculei. Această posibilitate explică larga aplicare a spectroscopiei de infraroșu în chimie pentru determinarea constituției chimice a substanțelor. De asemenea, existența unor bogate cataloage de spectre face posibilă identificarea calitativă a unor substanțe, mai ales a celor organice.

În spectroscopia de infraroșu, ca și în cazul spectrelor efectuate în vizibil și ultraviolet, este necesar să se specifice condițiile de lucru, dizolvantul, temperatura etc.

Practic, nu există dizolvant inert, vibrațiile moleculare, cu excepția acelora ale legăturilor nepolare și ale scheletului, fiind mai mult sau mai puțin influențate de dizolvantul în care se face determinarea. În general, datorită efectului solventului benzilor corespunzătoare vibrațiilor de valență sînt deplasate spre frecvențe mai joase, iar cele ale vibrațiilor de deformație către

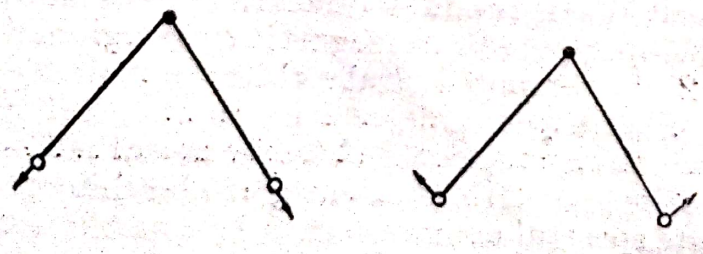


Fig. 4.28. Cîteva vibrații de valență și de deformație pentru o moleculă de tip B_2A.

frecvențe mai înalte, uneori producîndu-se și importante modificări de intensitate. Factorul specific care determină influențele dizolvantului nu este încă bine cunoscut, cu toate încercările de fundamentare teoretică efectuate de mai mulți autori [52], [53]. Calitativ, fenomenul ar fi datorat după acești autori polarizării instantanee a moleculelor de dizolvant indusă de dipolul oscilant al moleculei dizolvate, dar relațiile cantitative date cu aplicabilitate limitată. Efectul observat a fost utilizat în numeroase cazuri pentru confirmarea unor atribuții nesigure, prin studiul comportării benzilor în diferiți dizolvanți.

Un alt factor care influențează intensitatea benzilor fără a produce și deplasarea lor este temperatura. Din figura 4.29 se observă că banda se aplatisează dar suprafața ei totală nu se modifică. Energia termică este suficientă pentru a schimba starea de rotație a moleculelor, fără a afecta însă și starea lor de vibrație.

Factorii care determină intensitatea unei benzi de absorbție sînt: probabilitatea tranziției, frecventa radiației absorbite și numărul de molecule aflate în starea inițială. Întrucît temperatura nu schimbă numărul moleculelor alfate în starea fundamentală (de vibrație), ea nu va produce nici o variație a intensității benzii.

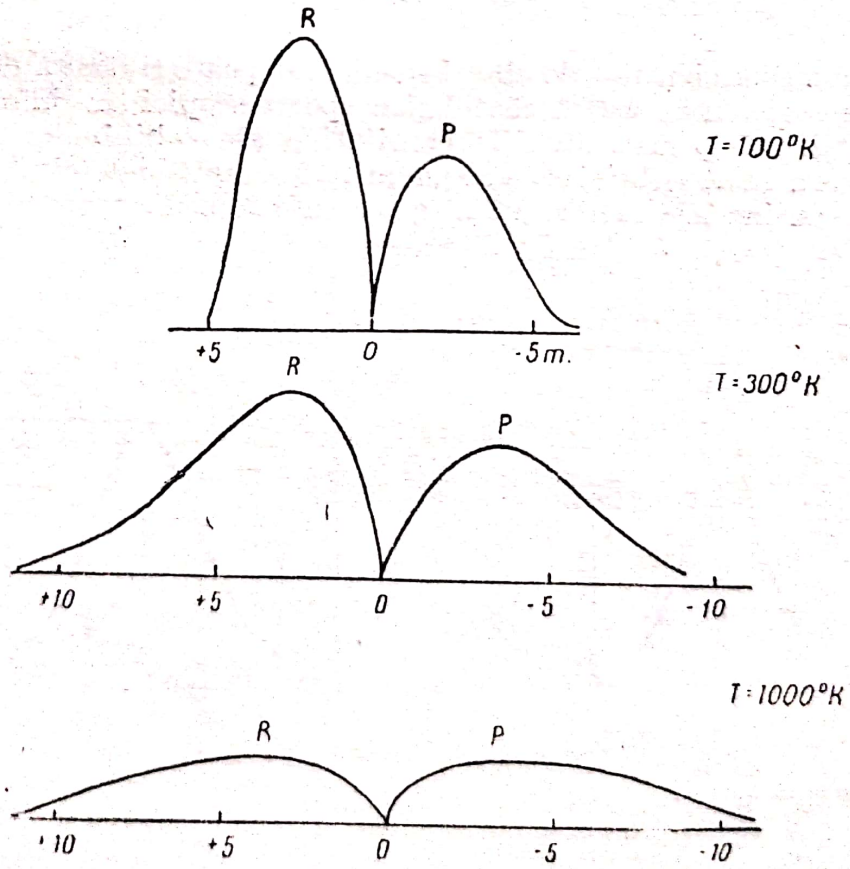


Fig. 4.29. Distribuția teoretică a intensităților în banda de rotație-vibrație a HCl.

Măsurarea intensității benzilor caracteristice ale unei substanțe stă la baza analizei cantitative. Caracterizarea unei benzi se face indicînd coeficientul molar de extincție maxim $\varepsilon\nu$ și semilărgimea benzii $\Delta\,\nu_{1/2}$. Aceste două mărimi diferă după lărgimea fantelor, așa cum se observă din figura 4.30. Pentru a include întreaga bandă, deci pentru a avea intensitatea ei integrată, este necesară folosirea unei deschideri de fantă cît mai mari. Acest lucru nu este posibil într-o măsură suficientă decît în cazul unor aparate cu rezoluție foarte bună, căci altfel se produc suprapuneri cu alte benzi. Deoarece semilărgimea benzilor de absorbție ale lichidelor și soluțiilor este de 5 — 10 cm^{-1}, iar corelația cu lărgimea fantei spectrale este dată de relația $s = 1/5\,\Delta\,\nu_{1/2}$, înseamnă că sînt necesare lărgimi mai mici de 1—2 cm^{-1}, realizabile numai la aparatele cu dispersie bună (cu rețea). Din acest motiv, studiile cantitative la gaze (care au $\Delta\,\nu_{1/2}$ de ordinul a 0,25 cm^{-1} și deci necesită fante cu 0,01 cm^{-1}), sînt imposibil de făcut cu mijloacele actuale.

Experimental, intensitatea unei benzi se determină evaluînd integrala $\int_{\nu_1}^{\nu_2} k_{(\nu)}\,d\nu$, unde $k_{(\nu)}$ este coeficientul de absorbție ce apare în legea lui L a m-b e r t-B e e r exprimată pentru transmisia procentuală

$$T = \frac{I_a}{I_0} = e^{-k(\nu)l}.$$

Determinarea coeficienților de absorbție $k_{(\nu)}$ nu poate fi făcută decît rareori cu precizie suficientă, astfel că tehnica spectroscopiei în infraroșu nu a fost larg utilizată pentru studiile cantitative ale echilibrelor în soluție. Pentru măsurarea absorbției A_s la o anumită frecvență și determinarea coeficientului de extincție este necesară alegerea unui domeniu spectral mai îngust

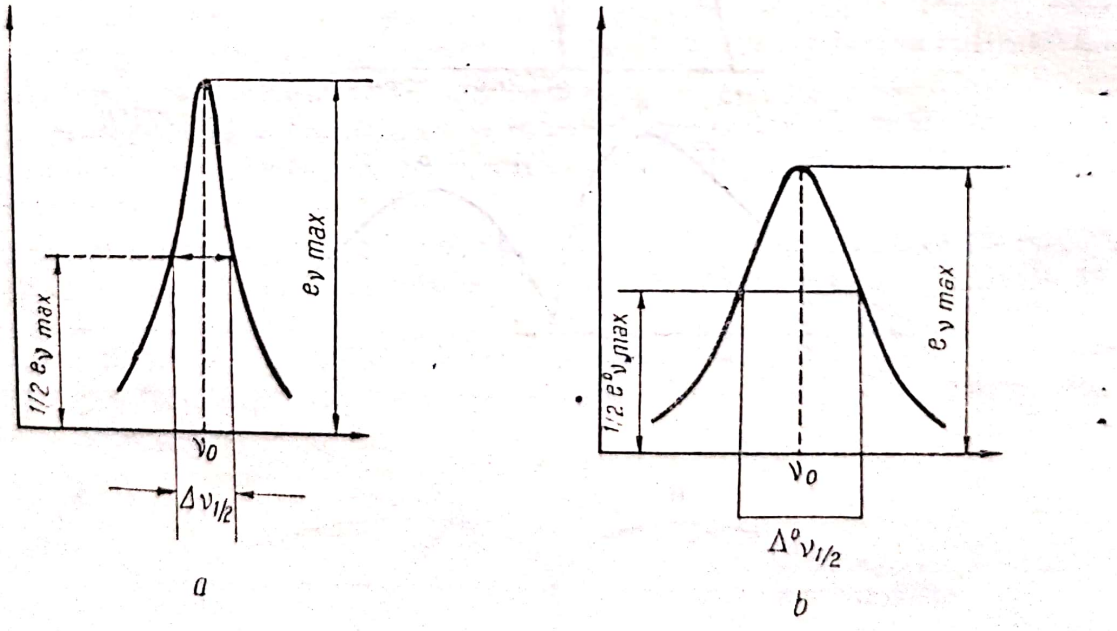


Fig. 4.30. Forma și intensitatea unei benzi de absorbție în infraroșu:
a forma reală; *b* — forma aparentă determinată de lărgimea finită a fantelor.

și deci utilizarea unui aparat cu o putere mare de rezoluție. Măsurările sînt mult complicate de faptul că în infraroșu absorb majoritatea solvenților, astfel că pentru a avea o modificare apreciabilă a absorbției trebuie făcute soluții concentrate. În acest caz însă compensarea cu solvent nu mai este riguros exactă și, în afară de aceasta, apar mari variații ale coeficienților de activitate. Erori mari se datoresc și măsurărilor inexacte ale drumului optic l în situațiile cînd absorbția puternică a soluției face necesară folosirea unor cuve cu grosimi foarte mici. Cu toate acestea, spectroscopia în infraroșu a putut fi utilizată pentru determinarea constantelor de stabilitate, mai ales în mediul neapos.

4.2.2. APARATURĂ ȘI TEHNICĂ DE LUCRU

Aparatele cu ajutorul cărora se obțin spectre de absorbție în infraroșu nu diferă principal de cele utilizate în ultraviolet și vizibil; ele au aceleași părți principale: sursa de radiație, sistemul de dispersie a energiei radiante după frecvență, celula cu probă, receptorul și înregistratorul. Tehnica de lucru în acest domeniu spectral impune anumite particularități legate în special de construirea unui sistem optic adecvat.

4.2.2.1. **Sursa de radiații** trebuie să emită un spectru continuu de intensitate suficientă în tot domeniul de frecvențe corespunzătoare vibrațiilor și rotațiilor moleculare. Corpul negru, a cărui putere de emisie este mai mare decît a oricărui alt corp la aceeași temperatură, ar constitui sursa ideală, dar materialele impuse de acesta nu pot servi la măsurări de lungă durată. În practică se folosesc corpuri solide încălzite la incandescență cu ajutorul curentului electric, deoarece puterea totală de emisie a acestora este direct proporțională cu temperatura. Una din sursele mai des folosite în infraroșul apropiat și mijlociu este lampa Nernst, constituită dintr-o mică vergea în compoziția căreia intră oxidul de zirconiu (85—90%) amestecat cu oxizi ai pămînturilor rare (yterbiu, erbiu). Acest amestec devine conducător de electricitate după ce este încălzit la 800°C cu o rezistență exterioară și atinge temperatura de lucru (1 700°C) la care emite 50—60% din emisia corpului negru la aceeași temperatură. Fragilitatea materialului, durata relativ mică de funcționare, reglajul optic dificil datorită schimbării formei la încălzire justifică utilizarea redusă a acestui tip de sursă. Calități superioare are sursa Globar sau Silit, o vergea din carbură de siliciu. Ea are o emisie mai stabilă și o rezistență mecanică mai bună decît lamba Nernst. Puterea de emisie este mai mare, atingînd 75% din emisia corpului negru.

4.2.2.2. **Cuvele pentru probe** au dimensiuni diferite, după starea de agregare în care se află substanța. Astfel, pentru gaze se folosesc cuve de dimensiuni mai mari, cu reflexie multiplă (50—100 mm), drumul optic ajungînd pînă la ordinul kilometrilor, sau recipiente care să permită presiuni pînă la lichefiere. Pentru studiul substanțelor în stare lichidă grosimile cuvelor sînt de 0,02 —0,1 mm, iar în cazul celor solide este utilizată tehnica pastilării în bromură de potasiu sau suspensie în nujol.

Scanned with OKEN Scanner

O problemă delicată o constituie alegerea unor materiale potrivite, transparente pentru infraroşu, din care să se facă ferestrele cuvelor. În funcţie de natura substanţelor de cercetat, în sensul eliminării interacţiunilor posibile, se folosesc materiale ca: NaCl, KCl, KBr, CsBr, AgCl, LiF, CaF_2 etc. Tehnica obţinerii unor ferestre de grosime dorită şi cu feţe paralele din aceste materiale, este descrisă în cărţile de specialitate [54], [55]. Precauţiuni speciale trebuie luate în cazul utilizării halogenurilor alcaline datorită higroscopicităţii. La studiul cantitativ în infraroşu trebuie utilizată o „fereastră de compensaţie" care să aibă aceeaşi grosime cu ambele ferestre ale cuvei. Soluţiile trebuie făcute cu substanţe care să conţină molecule cu benzi cît mai puţine şi să nu interacţioneze cu solvenţii respectivi. Din păcate, substanţele care îndeplinesc aceste condiţii (CCl_4, CS_2) nu sînt dizolvanţi universali. Studiul soluţiilor apoase este foarte dificil, deoarece, în afară de faptul că apa atacă majoritatea materialelor din care se alcătuiesc, ferestrele cuvelor mai prezintă şi o absorbţie intensă datorită numărului mare de molecule pe unitate de volum.

4.2.2.3. **Monocromatorul.** După ce traversează proba, radiaţia transmisă trebuie analizată calitativ şi cantitativ cu ajutorul monocromatorului. Acesta conţine, ca şi aparatele destinate domeniului vizibil, un sistem de concentrare şi paralelizare a radiaţiilor, fante de intrare şi ieşire, dispozitivul de dispersie a energiei radiante după frecvenţă (prismă sau reţea).

Alegerea unor materiale transparente pentru radiaţiile infraroşii din care să se confecţioneze prismele şi lentilele constituie o problemă dificilă. În general, în locul lentilelor se preferă oglinzile, din cauza dificultăţilor de construcţie şi întreţinere a unor lentile din NaCl sau CaF_2. Pentru confecţionarea prismelor trebuie alese materiale care, în afara unei bune transparenţe, să aibă şi o dispersie cît mai bună. Se foloseşte LiF, CaF_2, NaCl, AgCl, KCl, CsBr etc. pentru diverse regiuni din infraroşu. Majoritatea lor au o rezistenţă mecanică mică, sînt higroscopice sau fotosensibile, deci impun condiţii speciale de întreţinere.

Necesitatea obţinerii unor prisme cu dimensiuni cît mai mari pentru a asigura o bună dispersie şi dificultăţile tehnice de care se loveşte fabricaţia lor a făcut să fie preferate reţelele de difracţie. Reţelele prin reflexie folosite aproape exclusiv în monocromatoarele moderne, au o dispersie superioară, o luminozitate apropiată de a prismelor şi nici nu se mai pune problema limitării domeniului de lucru în funcţie de transmisia materialului folosit.

Dispunerea elementelor monocromatorului trebuie făcută astfel ca drumul optic să fie cît mai scurt, deoarece vaporii de apă din atmsoferă absorb radiaţiile infraroşii. Desigur, calităţile prismei sau reţelei trebuie complet folosite, astfel că în aparatele moderne se utilizează aproape exclusiv sistemul Littrow.

4.2.2.4. **Detectoare.** Pentru detectarea radiaţiilor infraroşii se folosesc receptoare termice care transformă energia radiantă în căldură. Aceasta, la rîndul ei, este transformată prin diferite procedee în impulsuri electrice. Cele mai răspîndite receptoare termice sînt: termoelementul, bolometrul şi receptorul pneumatic. Deoarece energia radiantă ce cade pe suprafaţa detec-

torului termic este redusă (mai mică de 10^{-8}w), iar diferențele de absorbție între probă și referință încă și mai mici (10^{-10}w), în condițiile unei conversii reduse a puterii radiante în energie electrică se obțin impulsuri electrice de $10^{-6}-10^{-9}$w. De aceea, în aparatele cu înregistrare automată se face o amplificare puternică (10^{10} ori) cu ajutorul unor amplificatoare electrice obișnuite a căror tehnică de confecționare a progresat mult în ultima vreme.

4.2.2.5. **Spectrofotometre pentru infraroșu.** În funcție de modul în care se măsoară raportul dintre energia radiantă inițială și cea transmisă prin probă există două tipuri principale de spectrofotometre: cu un singur fascicul și cu două fascicule.

În aparatele cu un singur fascicul determinarea absorbției se face din două măsurări consecutive, introducînd pe rînd, în fața fasciculului, cuva cu proba și cuva compensatoare (solvent). Procedeul este greoi și imprecis deoarece ambele măsurări trebuie făcute în aceleași condiții pentru ca emisia sursei, sensibilitatea receptorului, factorul de amplificare să fie constante. Mult mai practice sînt aparatele în care radiațiile se împart în două fascicule, astfel că se poate măsura aproape concomitent energia radiantă transmisă prin probă și prin referință. După modul în care se obține raportul intensităților energiilor radiante se disting două tipuri de aparate: unul cu nul optic și altul cu nul electronic, ale căror scheme de principiu sînt date în figura 4.31, *a* și 4.31, *b*.

În spectrofotometrul cu nul optic, radiațiile emise de sursă (*1*) sînt împărțite în două fascicule identice care trec prin probă (*2*) și referință (*3*), ca apoi să se reunească în planul unei oglinzi sector (*4*). Prin rotirea oglinzii sector (*4*) cu o anumită frecvență (10 Hz) se permite intrarea alternativă a fasciculului probei și a celui de referință în monocromator (*5*). Radiația transmisă este transformată cu fotoelementul (*6*) în curent electric, care după ce este amplificat (*7*) acționează un servomotor (*8*) ce împinge sau retrage din dreptul fasciculului de referință o diafragmă compensatoare (*9*) pînă în momentul egalizării energiei celor două fascicule. Diafragma este cuplată mecanic cu peniță inscriptoare (*10*), care înregistrează grafic transmisia probei în procente.

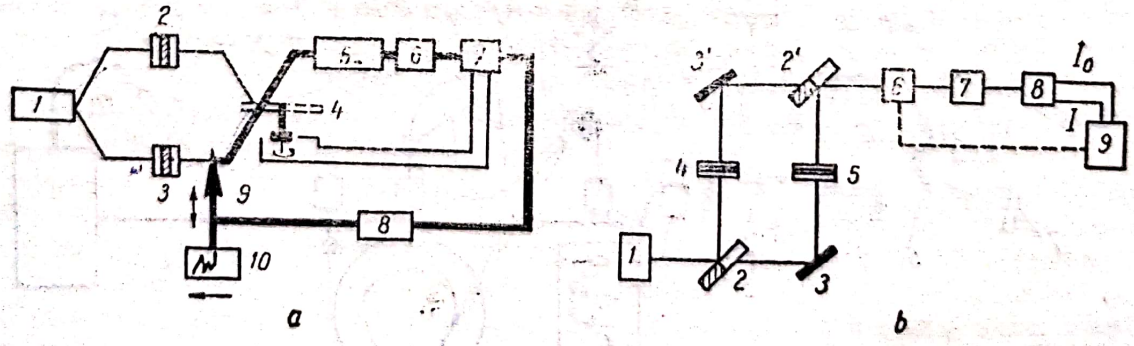


Fig. 4.31. Scheme de spectrofotometre.

a) spectrofotometru automat cu nul optic (UR 10); *1* — sursa; *2* — proba; *3* — referința; *4* — oglindă sector; *5* — monocromator; *6* — fotoelement; *7* — amplificator; *8* — servomotor; *9* — diafragmă compensatoare; *10* — peniță inscriptoare. *b*) spectrofotometru cu nul electronic; *1* — sursa; *2,2'* — oglinzi sector; *3,3'* — oglinzi plane; *4* — proba; *5* — referința; *6* — monocromator; *7* — detector; *8* — amplificator; *9* — înregistrator.

În aparatul cu nul electronic intensităţile celor două fascicule, al probei şi al referinţei, sînt comparate electronic, astfel că se obţine direct raportul I/I_0 (ratio-recording). În aparatele cu dublu fascicul nu este necesară o emisie constantă a sursei, iar compensarea absorbţiei dizolvantului atunci cînd se lucrează cu soluţii poate fi făcută uşor.

Pentru descrierea principiului şi modului de funcţionare a unui spectrofotometru cu prismă se redă în figura 4.32 aspectul schemei spectrofotometrului automat UR-10 (Carl Zeiss Jena), aparat cu dublu fascicul bazat pe nul optic. Radiaţiile emise de sursă (*1*) se reflectă prin intermediul unor oglinzi plane (*2*, *3*, *4*, *5*) şi concave (*6*, *7*) în planul central al cuvelor cu proba (*8*) şi martorul (*9*). Prin intermediul unui sistem optic menit să intensifice şi să mărească imaginea aceasta este adusă pe fanta de intrare (*10*) a monocromatorului. Pentru reducerea procentului de radiaţii difuze se foloseşte filtrul (*11*) constituit dintr-o oglindă plană şi două filtre de reflexie. Radiaţiile dispersate cu ajutorul sistemului Littrow (*12*, *13*, *14*) se selectează după lungimea de undă la fanta de ieşire (*15*). Prin intermediul unei lentile de KBr (*16*) radiaţiile se concentrează pe suprafaţa receptoare a termoelementului (*17*). Amplificatorul (*18*) permite înregistrarea spectrului cu o viteză ce poate fi reglată cu motorul (*19*) ce produce atît rotirea camei ce mişcă prisma cît şi deplasarea corespunzătoare a hîrtiei înregistratoare. Înregistrarea se face cu mai multe viteze conform scopului urmărit: pentru studii calitative se înregistrează cu viteză mare, iar pentru determinări cantitative cu o viteză cît mai mică. Buna funcţionare a aparatului în mai multe domenii ale infraroşului este asigurată de folosirea unui grup de trei prisme din KBr, NaCl şi LiF.

Caracteristicile optice ale monocromatorului (puterea de rezoluţie, puterea radiantă, monocromatică şi gradul de monocromaticitate) împreună cu celelalte performanţe ale aparatului respectiv se indică întotdeauna în prospectele date de firmele producătoare. Pentru comparaţie, în tabela 4.2 se dau caracteristicile tehnice ale cîtorva aparate moderne produse de diferite firme.

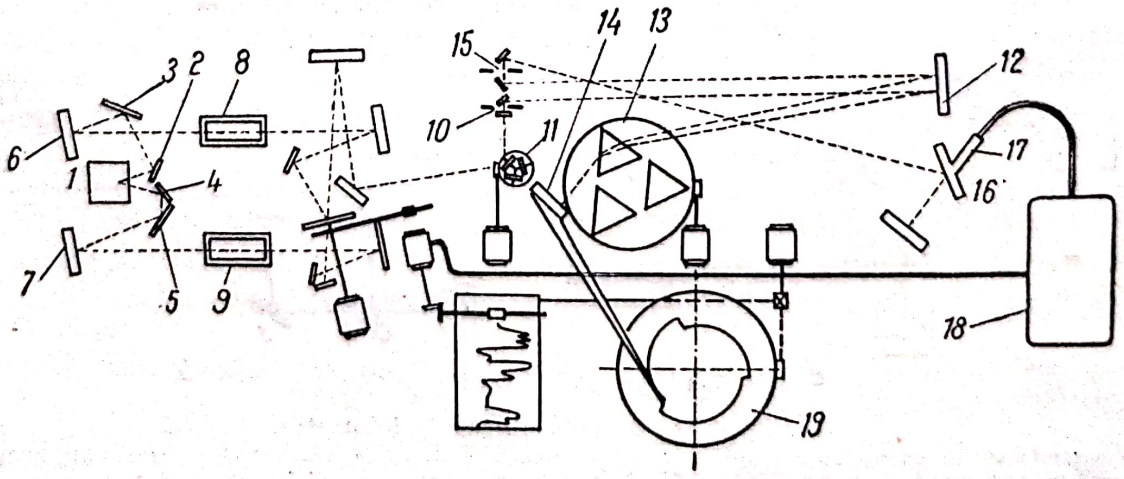


Fig. 4. 32. Schema optico-mecanică a unui spectrofotometru UR 10.

Tabela 4.2

Caracteristicile principale ale unor spectrofotometre în infraroșu.

Denumirea aparatului	Firma producătoare	Principiu	Sursa	Monocromator	Rezoluție cm^{-1}	Detector	Viteza de înregistrare
Cary-White 90	Aplied Physics Corporation S.U.A.	Două fascicule. ratio-recording.	Nernst	Rețea + + prismă KBr	<0,25	termocuplu	variabilă
Perkin Elmer 337	Perkin-Elmer Norwalk S.U.A.	Două fascicule. Nul optic	Nernst	Rețea + filtru	4	termocuplu	8,24 min
UR 20	Carl Zeiss Jena R.D.G.	Două fascicule. Nul optic	Globar	Prisme: KBr NaCl, LiF	0,6	termocuplu	variabilă 4–400cm^{-1}min

4.2.3. DETERMINAREA CONSTANTELOR DE STABILITATE

În principiu, considerînd că pentru fiecare specie absorbantă este valabilă ecuația $A_s = l\, e_s\, [s]$, metodele descrise pentru calculul constantelor de stabilitate din funcțiile A_s (a, **B**) și A_s (**A**, **B**) sînt la fel de aplicabile și pentru măsurările în domeniul infraroșu. Termenul A_s poate reprezenta fie absorbția la o frecvență anume, fie aria totală $\int_{\nu_1}^{\nu_2} \lg \frac{I_0}{I}\, d\nu$ a unei benzi de absorbție.

Deoarece coeficientul de extincție al solventului nu este neglijabil față de cel al speciilor solvite, trebuie utilizate soluții concentrate.

Din măsurări de absorbție în domeniul infraroșu au fost studiate echilibrele din sistemele Cu(I)—CN [56] și Ag—CN [57] în soluții apoase. Benzile datorate legăturii C≡N apar între 2 076 și 2 135 cm^{-1}, atît pentru ionul CN^-, cît și pentru diferiții complecși, fiind ascuțite chiar și în soluție apoasă. În ambele cazuri legea Lambert-Beer este valabilă pentru o frecvență de vibrație asimetrică, astfel că se poate determina concentrația complexului cu o precizie de ±5%. Valorile obținute K_3 și K_4 sînt aproximative și nesigure datorită variației mari a concentrației de cianură care produce modificarea coeficienților de activitate.

Un studiu similar asupra disocierii fenolului în soluție apoasă [58] conduce de asemenea la o valoare aproximativă a constantei de stabilitate.

Absorbțiometria în infraroșu a fost utilizată mai frecvent la studiul formării complecșilor moleculari 1:1 în solvenți organici inerți ca tetraclorura de carbon. De exemplu, D. L. Glusker, și H. W. Thompson [59] au utilizat o formă a ecuației (53′) pentru calculul constantei de stabilitate a complexului format în sistemul I-dioxan, iar alți autori au studiat formarea complecșilor etanolului [60], fenolului [61], pironului [61], [62] și cloroformului [63], [64] în soluții diluate. P. Pineau, N. Fuson și

M. Josien [65] au calculat valorile β_1 pentru sisteme de acest tip din raportul pantelor curbelor A_s ($\mathbf{A_B}$) la două valori ale lui **A**, dar metodele lor sînt inferioare multora din cele descrise în 4.1.3, deoarece implică diferenţieri grafice şi utilizează puţine date experimentale. Spectrofotometria de infraroşu în sisteme binare a fost utilizată la determinarea constantelor de stabilitate ale unor complecşi 1:1 ai cloroformului [64], [66] şi la polimerizarea alcoolilor, fenolilor etc. (v. 2.3.).

BIBLIOGRAFIA

1. Posey, F. A., Taube, H., „J. Chem. Soc.", *78*, 15 (1956).
2. Popa, Gr., Luca, C., Iosif, E, „Rev. Roumaine Chim.", Omagiu R. Ripan 457 (1966).
3. McKay, H. A. C., Woodhead, J. L., „J. Chem. Soc.", *717* (1964).
4. Popa, Gr., Luca, C., Iosif, E., „Z. phys. Chem." (Leipzig), *222*, 19 (1963).
5. Kwiatkowski, E., „Roczn, Chem.", *40*, 177 (1966).
6. Cohen, M. D., Fischer, E. „J. Chem. Soc.", 3044 (1962).
7. Bjerrum, J., „Acta. Chem. Scand.", *18*, 843 (1964).
8. Harvey, A. E., Manning, D. L., „J. Am. Chem. Soc.", *72*, 4488 (1950).
9. Yoe, J. H., Jones, A. L., „Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.", *16*, 111 (1944).
10. Meyer, A. S., Ayres, G. H., „J. Am. Chem. Soc.", *79*, 49 (1957).
11. Kwiatkowski, E., „Roczn, Chem.", *37*, 481 (1963).
12. Sangal, S. P., „J. Prakt, Chem.", *27*, 113 (1965).
13. Dwivedi, C. D., Munsh, K. N., Dey, A. K., „Microchem. J.", *9*, 218 (1965).
14. Sangal, S. P., Dey, A. K., „Bull, Chem. Soc. Japan", *36*, 1347 (1963).
15. Asmus, E., „Z. analyt. Chem.", *178*, 104 (1960).
16. Holme, A., Langmyhr, F. J., „Analyt. Chim, Acta", *36*, 383 (1966).
17. Klansen, K. S., Langmyhr, F. J., „Analyt. Chim. Acta", *28*, 501 (1963).
18. Langmyhr, F. J., Myrstad, D. A., „Analyt. Chim. Acta", *35*, 212 (1966).
19. Budesinski, B., „Z. Analyt. Chem.", *209*, 379 (1965),
20. Irving, H., Rossotti, H. S., Harris, G., „Analyst", *80*, 83 (1955).
21. Lunn, A. K., Morton, R. A., „Analyst", *77*, 718 (1952).
22. Maroni, P., Calmon, J. P., „Bull. Soc. Chim. France", 519 (1969).
23. Frank, H. S., Oswald, R. L., „J. Am. Chem. Soc.", *69*, 1321 (1947).
24. McConnell, H., Davidson, N., „J. Am. Chem. Soc.", *79*, 3164 (1950).
25. Benesi, H. A., Hildebrand, J. H., „J. Am. Chem. Soc.", *71*, 2703 (1949).
26. Person, W. B., „J. Am. Chem. Soc.", *87*, 167 (1965).
27. Johnson, G. D., Bowen, R. E., „J. Am. Chem. Soc.", *87*, 1655 (1965).
28. Janssen, M. J., „J. Inorg. Nucl. Chem.", *8*, 340 (1958).
29. Näsänen, R., Lume, P., Makula, A. L., „Acta Chem. Scand.", *5*, 1199 (1951)
30. Sager, E., Siewers, I. J., „J. Res. Nat, Bur. Stand.", *49*, 7 (1952).
31. Vareille, L., „Bull. Soc. chim. France", 870, 872 (1955).
32. Ang K. P., „J. Phys. Chem.", *62*, 1109 (1958).
33. Thamer, B. J., Voigt, A. F., „J. Phys. Chem.", *56*, 225 (1952).
34. Newman, L., Hume, D. N., „J. Am. Chem. Soc.", *79*, 4571, 4576 (1597).
35. Kingery, W. D., Hume, D. N., „J. Am. Chem. Soc.", *71*, 2393 (1949).
36. Iaţimirski, K. B., „Zhur. neorg. Khim.", *1*, 2306 (1956).
37. Iaţimirski, K. B., Feodorova, T. I., „Zhur. neorg. Khim.", *1*,2310 (1956)
38. Kyrs, M., „Zhur. neorg. Khim.", *8* 532 (1963).
39. Iaţimirski, K. B., Budarin, L. I., „Zhur. neorg. Khim.", *7*, 1090 (1962).
40. Vasiliev, V. P., Mukhina. P S., „Zhur. neorg. Khim.", *9*, 1134 (1964).
41. Agren, A., „Acta Chem. Scand.," *8*, 266, 273, 1059 (1954), *9*, 49, 4956 (1955).
42. Siddal, T. H., Vosburgh, W. C., „J. Am. Chem. Soc.", *73*, 4270 (1951).

Scanned with OKEN Scanner

43. Milburn, R. M., Vosburgh, W. C., „J. Am. Chem. Soc.", *77*, 1352 (1955).
44. Colleter, J. C., „Ann Chim." (France), 415 (1960).
45. Colleter, J. C., Romain, P., „Bull. Soc. Pharm. Bordeaux", *97*, 109 (1958).
46. Babko, A. K., Dubovenko, L. I., „Zhur. obshchei Khim.", *26*, 996 (1956).
47. Landford, O. E., Quinan, J. R., „J. Am. Chem. Soc.", *70*, 2900 (1948).
48. Bent, H. E., French, C. L., „J. Am. Chem. Soc.", *63*, 568 (1941).
49. Burton, K., „Biochem. J.", *71*, 388 (1959).
50. Kolthoff, I. M., Leussing, D. L., Lee, T. S., „J. Am. Chem. Soc.", *73*, 390 (1951).
51. Irving, H., Mellor, D. H., „J. Chem. Soc.", 3457 (1955).
52. Buckingham, A. D., „Proc. Roy. Soc." (London), Ser A, *248*, 169 (1958).
53. Bellamy, L. J., Halam, H. E., Williams, R. L., „Trans. Faraday Soc.", *54*, 1120 (1958).
54. Avram, M., Mateescu, Gh., Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică. București, Editura tehnică, 1966.
55. Harley, J. H., Wiberley, S. E., Instruméntal Analysis. New York John Wiley Inc. 1954.
56. Penneman, R. A., Jones, L. H., „J. Chem. Phys.", *24*, 293 (1956).
57. Jones. L. H., Penneman, R. A., „J. Chem. Phys.", *22*, 965 (1954).
58. Parker, F. S., Kirschenbaum, D. M., „J. Phys. Chem.", *63*, 1342 (1959).
59. Glusker, D. L., Thompson, H. W., „J. Chem. Soc.", 471 (1955).
60. Grunwald, E., Coburn, W. C., „J. Am. Chem. Soc.", *80*, 1322 (1958).
61. Fuson, N., Pineau, P., Josien, M. L., „J. Chim. phys.", *55*, 454 (1958).
62. Vinogradov, S. N., Linnell, R. H., „J. Chem. Phys.", *23*, 93 (1955).
63. Barrow, G. M., Yerger, E. A., „J. Am. Chem. Soc.", *76*, 5247 (1954).
64. Josien, M. L., Leickman, J. P., Fuson, N., „Bull. soc. chim. France", 188 (1958).
65. Pineau, P., Fuson, N., Josien, M. L., „J. chim. phys.", *55*, 464 (1958).
66. Lord, R. C., Nolin, B., Stidham, H. D., „J. Am. Chem. Soc.", *77*, 1365 (1955)

Scanned with OKEN Scanner

5

*p*H-UL

Metodele de studiu ale echilibrelor la care ionul de hidrogen hidratat sau solvatat participă în mod direct au fost descrise în celelalte capitole ale acestei cărţi. Reacţiile de disociere acidă sau bazică, hidroliză, neutralizare au constituit obiectul unor studii ce au drept rezultate determinarea constantelor ce caracterizează echilibrele respective. De cele mai multe ori şi în studierea echilibrelor redox, de complexare, cu formare de precipitate etc. este necesară cunoaşterea influenţei echilibrelor protolitice. Mărimea care poate caracteriza cantitativ această influenţă este concentraţia ionilor de hidrogen care sub denumirea de *p*H a căpătat semnificaţia unui parametru important. Deşi *p*H-ul nu este o constantă analitică propriu-zisă, caracterul său de parametru important al soluţiei şi coleraţia cu celelalte mărimi de care se ocupă această carte, au impus tratarea problemelor referitoare la determiea lui într-un capitol special.

5.1. GENERALITĂŢI

Comportarea acizilor şi bazelor în soluţie a suscitat de multă vreme interesul chimiştilor. A r r h e n i u s atribuie fenomenul bine cunoscut al aciditătii, prezenţei ionilor de hidrogen rezultaţi prin disocierea electrolitică a unor substanţe numite acizi. Similar, proprietăţile bazice sau alcaline sînt atribuite prezenţei ionilor de hidroxil, proveniţi din disocierea bazelor. Procesul de interacţie acid-bază numit neutralizare

$$\underset{acid}{H^+} + \underset{bază}{OH^-} \rightleftharpoons \underset{apă}{H_2O} \qquad (1)$$

este însoţit de formarea unei sări. Gradul de ionizare, a fost propus ca o măsură a tăriei acizilor şi bazelor.

O teorie mai generală, care are meritul de a clarifica rolul solventului în interacţiile acid-bază, a fost elaborată independent şi simultan de B r ö n s t e d şi L o w r y . În concepţia acestor autori, protonul are semnificaţia unui „element acid", substanţele capabile să doneze protoni fiind numite acizi, iar cele capabile să accepte protoni, baze. Procesul fundamental este reprezentat prin reacţia

$$\underset{acid}{HA} \rightleftharpoons \underset{bază}{A^-} + H^+ \qquad (2)$$

din care reiese că acidul şi baza respectivă formează o pereche conjugată. Totuşi reacţia (2) nu are loc spontan şi constă în transferul de protoni de la acidul HA la un acid mai stabil, format de proton cu solventul (de exemplu H_3O^+).

Cea mai generală teorie asupra acizilor şi bazelor a fost elaborată de L e w i s. Un acid, în teoria lui L e w i s, este o substanţă capabilă să accepte o pereche de electroni, pentru a forma o legătură covalent-coordinativă, pe cînd o bază este o substanţă capabilă să furnizeze o pereche de electroni. Procesul fundamental acid-bază (de neutralizare sau formare de sare) poate fi scris, în acord cu această teorie, ca fiind:

$$\underset{acid}{A} + \underset{bază}{:B} \rightleftharpoons \underset{sare}{A:B} \qquad (3)$$

Teoria electronică a lui Lewis are dezavantajul că nu permite o tratare cantitativă a acidităţii şi că nu acordă un loc special hidracizilor. Definiţia lui Lewis califică mai multe substanţe drept acizi, lărgind considerabil această noţiune, aşa cum reiese şi din tabela 5.1, în care se dau cîteva exemple de acizi, baze şi săruri de tip Arrhenius, Brönsted-Lowry şi Lewis (1).

Tabelul 5.1

Exemple de acizi, baze şi săruri după diferite teorii

	Acid	Bază	Sare
Teoria lui Arrhenius	HCl, CH_3COOOH	$NaOH$	$NaCl$, CH_3COONa
Teoria lui Brönsted-Lowry	HCl, H_2O NH_4^+, H_3O^+	NH_3, OH^- H_2O, Cl^-	RNH_3Cl, CH_3COONa
Teoria lui Lewis	BF_3, Ag^+ SO_3, H^+	NH_3, OH^- H_2O, Cl^-	H_2SO_4, $Ag(NH_3)_2^+ +$ NH_3, BF_3

Mulţi dintre solvenţii uzuali, fiind ei înşişi acizi sau baze, joacă un rol important în reacţiile protolitice. Solvenţii ce acţionează predominant ca donori de protoni sînt numiţi acizi sau *protogenici* (de exemplu, acidul acetic glacial), pe cînd cei care sînt acceptori de protoni sînt numiţi bazici sau *protofilici* (de exemplu, amoniacul lichid, eterul). Lichide ca apa şi alcoolii, capabile şi să doneze şi să primească protoni, sînt numite solvenţi *amfiprotici*, pe cînd cele care nici nu cedează şi nici nu primesc protoni, solvenţi *aprotici* sau inerţi (de exemplu, hidrocarburile).

Fenomenele de disociere bazică sau acidă sînt în realitate procese protolitice, cu transfer de protoni la care participă şi solventul. Astfel, într-un solvent amfiprotic pot avea loc ambele reacţii:

$$HA + SH \rightleftharpoons SH_2^+ + A$$

și

$$B + SH \rightleftharpoons BH + S^- \quad (4)$$

Tendințele bazice și acide ale unui solvent amfiprotic pot fi exprimate prin reacția de autoprotoliză:

$$2\,SH \rightleftharpoons SH_2^+ + S^- \quad (5)$$

caracterizată cantitativ de constanta de autoprotoliză K_{SH}.

În teoria lui B r ö n s t e d, „aciditatea", o proprietate intensivă a soluției, este privită ca fiind nivelul de protoni liberi sau, în termeni termodinamici, „activitatea protonului". După această definiție, sistemul dizolvat-solvent constă din perechi conjugate de acid-bază. În fiecare mediu există o relație reciprocă între tăria acidului și a bazei conjugate. La echilibru, protonii sînt distribuiți între moleculele solventului și ale bazei solvite după stabilitatea speciei bază-proton (acid). Aciditatea este deci expresia ușurinței cu care protonii pot fi înlocuiți sau detașați din combinațiile existente, de exemplu prin reacția cu o nouă bază care este introdusă în soluție. O activitate mare a protonilor arată că aceștia sînt legați slab, pe cînd o activitate mică arată că ei sînt legați puternic. În soluție, protonul este combinat cu una sau mai multe molecule de solvent, datorită energiei sale mari de solvatare.

Protonul solvatat, fie că este vorba de H_3O^+ (în apă), de ROH_2^+ (în alcool), de RNH_3^+ (în amine) sau $RCOOH_2^+$ (într-un solvent acid), este numit în general ion de hidrogen. Simbolul a_H se referă la „activitatea protonului" sau „activitatea ionului de hidrogen", indiferent de solvent. Ionul de hidrogen solvatat reprezintă, pentru solventul bazic respectiv, limita superioară a acidității, deoarece nu pot exista alți acizi mai tari în solventul protofil corespunzător. În mod similar, pentru un solvent protogenic, limita bazicității este fixată de ionul care a luat naștere dintr-o moleculă de solvent care a pierdut un proton (de exemplu, în apă OH^-, în acid acetic CH_3COO^-). La solvenții amfiprotici, este limitată atît aciditatea cît și bazicitatea (v. fig.5.1) Reiese că termenul de „neutralitate" poate fi folosit numai pentru solvenții amfiprotici, la care domeniul dintre limita acidității și cea a bazicității este stabilit de constanta de autoprotoliză. Astfel, pentru apă, cu un domeniu de 14 unități pe scara $-\lg a_{H^+}$, limitele fiind stabilite la 0 și 14, în urma convențiilor termodinamice existente, neutralitatea este localizată la valoarea 7.

Pentru a caracteriza cantitativ aciditatea unui mediu, S ö r e n s e n a introdus încă din 1909 noțiunea de pH, ca exponent al ionului de hidrogen,

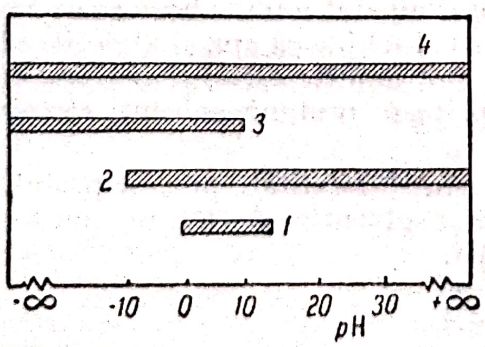


Fig. 5.1. Limitele activității protonului în diferite tipuri de solvenți.
1 — solvent amfiprotic; *2* — solvent protofilic; *3* — solvent protogenic; *4* — solvent aprotic.

$pH = -\lg m_{H^+}$. Pentru măsurarea valorilor pH-ului, Sörensen indică celula electrochimică:

$$Pt,\ H_2(1\ atm)\ |\ soluţie\ X\ ||\ punte\ electrolitică\ ||\ KCl\ 0{,}1\ m\ |\ Hg_2Cl_2;Hg \qquad (6)$$

Reacţia ce are loc în celula (6) poate fi scrisă:

$$\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Hg_2Cl_2 = Hg\,(l) + H^+\ (\text{în soluţia } X) + Cl^-\ (\text{în KCl } 0{,}1\ m) + \textit{transfer ionic} \qquad (7)$$

Tensiunea electromotoare a celulei (6), corectată la presiunea parţială de 1 atm a hidrogenului, este:

$$\mathcal{E}_6 = \mathcal{E}_6^0 - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a_{H^+} a_{Cl^-} + \varepsilon_j. \qquad (8)$$

În această ecuaţie, $\mathcal{E}_6^0$ este t.e.m. a unei celule ipotetice de tip (6), corectată pentru potenţialul de difuziune $\varepsilon_j = 0$, în care fiecare din reactanţii şi produşii reacţiei (7) au activitatea egală cu unitatea. Iniţial, Sörensen folosea concentraţiile în locul activităţilor din ecuaţia (8), indicînd determinarea pH-ului dintr-o relaţie de forma:

$$\mathcal{E}_6 = \mathcal{E}_6^{0\prime} + \varepsilon_j - \frac{2{,}3026\ RT}{\mathcal{F}} \lg m_{H^+} \qquad (9)$$

Suma potenţialelor necunoscute $\mathcal{E}_6^{0\prime} + \varepsilon_j$, era determinată cu o celulă de tip (6), în care în locul soluţiei X se folosea o soluţie standard de HCl cu concentraţia cunoscută.

Dezvoltarea ulterioară a termodinamicii electrochimice a arătat că în relaţia lui N e r n s t [ecuaţia (8) sau (9)] intră activităţile ionilor şi nu concentraţiile lor. Revizuirea noţiunii de pH a fost făcută de însuşi Sörensen, care propune o altă noţiune, referitoare la activitatea ionului de hidrogen:

$$paH = -\lg a_{H^+} = -\lg m_{H^+}\gamma_{H^+} \qquad (10)$$

Calculul valorii acestei mărimi poate fi făcută cu ecuaţia (8), cînd rezultă:

$$paH = \frac{(\mathcal{E}_6 - \mathcal{E}_6^0 + \varepsilon_j)\mathcal{F}}{RT \ln 10} + \lg a_{Cl^-} \qquad (11)$$

Rezultă că o determinare exactă a valorii paH este posibilă numai dacă se cunoaşte atît potenţialul de joncţiune lichidă ε_j, cît şi activitatea ionului de Cl^- în soluţia de KCl 0,1 m. Pînă în prezent nu există nici un mijloc riguros de a obţine aceste mărimi, astfel că trebuie apelat la aproximări bazate pe ipoteze extratermodinamice. Se consideră că potenţialul de joncţiune ε_j variază foarte puţin cînd soluţia standard faţă de care se măsoară t.e.m. a unei celule de tip (6) (pentru a determina $\mathcal{E}_6^0$), este înlocuită cu o soluţie X. Atunci, la 25°C, ecuaţia (11) devine:

$$paH = \frac{\mathcal{E}_6 - (\mathcal{E}_6^0 + \varepsilon_j)}{0{,}05916}. \qquad (12)$$

Dacă în ultimul termen al ecuației (9) se înlocuiește concentrația ionului de hidrogen cu activitatea sa, se ajunge tot la ecuația (12). Între cele două mărimi pH, cea referitoare la activitatea ionului de hidrogen și cea privind concentrația sa există o diferență de 0,04 unități de pH.

Activitatea ionului de hidrogen poate fi exprimată prin produsul dintre coeficientul de activitate al ionului singular de hidrogen și concentrația acestuia în forma $a_{H+} = m_{H+} \cdot \gamma_{H+}$. Acest coeficient γ_{H+} și potențialul de joncțiune ε_j sînt două mărimi ce nu pot fi definite independent. Valoarea paH are o semnificație reală numai atîta timp cît ε_j este constant, dar acest lucru nu este riguros posibil. După E. A. Guggenheim [2], pH-ul determinat practic, poate fi privit ca $-\lg m_{H+}\,\gamma$, în sensul că nu este o mărime absolut exactă, datorită inevitabilelor variații ale lui ε_j. Din acest motiv, se spune că „nu putem cunoaște ceea ce măsurăm și nu putem măsura ceea ce cunoaștem". Totuși, există argumente puternice să se considere că potențialul de joncțiune lichidă rămîne practic constant într-un domeniu larg de pH, cuprins între 2,5 și 11,5 pentru soluții apoase diluate. În aceste condiții, valorile pH măsurate practic cu ajutorul unei celule de tipul:

$$\textit{Electrod indicator al activității ionului de hidrogen} \;\Big|\; \textit{soluție } X \;\Big\|\; \textit{punte de sare} \;\Big\|\; \textit{electrod de referință} \qquad (13)$$

pot fi considerate aproximativ egale cu paH-urile respective. Din t.e.m. a celulei (13) determinate experimental pentru o soluție standard S ($\mathcal{E}_s$) și pentru o soluție necunoscută X ($\mathcal{E}_x$), se poate obține pH-ul soluției necunoscute:

$$p\mathrm{H}\,(X) = p\mathrm{H}\,(S) + \frac{(\mathcal{E}_x - \mathcal{E}_s)\,\mathcal{F}}{RT \ln 10} \qquad (14)$$

Această definiție „operațională" a pH-ului, bazată pe un anumit procedeu de utilizare a soluțiilor standard, a căpătat o accepție unanimă. Valorile obținute pe scara practică de pH permit o bună comparație a acidității diferitelor medii între ele. De notat că metoda experimentală folosită astăzi nu diferă principial de cea propusă de Sörensen, cu excepția folosirii unor soluții standard mai adecvate. În locul electrodului de hidrogen se utilizează cel mai des electrodul de sticlă, iar ca electrod de referință cel de calomel cu joncțiune. La baza scării internaționale de pH stau metodele și standardele adoptate în Anglia [3], Japonia [4] și U.S.A. [5]. Soluțiile apoase diluate recomandate ca standarde au pH(S)-urile determinate cu exactitate și aproape egale cu paH-urile respective. Pentru soluțiile X ale căror pH-uri se măsoară, egalitatea $p\mathrm{H} = -\lg m_{H+} \cdot \gamma_{H+} \pm 0{,}02$ se realizează numai în condițiile unei tării ionice mai mici de 0,1, la acidități și alcalinități medii.

Dacă etalonarea electrozilor a fost făcută cu o soluție standard apoasă diluată, valorile pH-urilor măsurate în soluții puternice bazice sau puternic acide, cu tărie ionică ridicată sau în medii neapoase, trebuie corectate de la caz la caz.

Echilibrele protolitice, coeficienții de activitate ai ionilor, potențialele de electrod depind într-o măsură considerabilă de temperatură. Stabilirea unei scări convenționale a activității ionului de hidrogen la o temperatură

dată echivalentă cu fixarea potențialului electrodului de hidrogen ε_H^0 în acele soluții pentru care se stabilesc valorile $p\mathrm{H}(S)$. Trebuie amintit că la baza scării potențialelor de electrod s-a considerat arbitrar că potențialul ε_H^0 este nul, astfel că:

$$\mathcal{E}_H = \mathcal{E}_H^0 - \frac{2{,}3026\,RT}{\mathcal{F}} \lg a_{H^+} = 0 - \frac{2{,}3026\,RT}{\mathcal{F}} \lg a_{H^+} \qquad (15)$$

Potențialul standard ε_H^0 este, prin definiție, zero la toate temperaturile și în toate mediile. Aceasta înseamnă a afirma că entalpia liberă chimică a reacției electrodului de hidrogen este independentă de temperatură, afirmație nejustificată, după cum a fost arătat în 3.1.1.3.

S-a încercat să se stabilească coeficienții de variație ai potențialului de electrod cu temperatura din diferența t.e.m. ale unei celule la două temperaturi t și $t+\mathrm{d}t$. Totuși, mărimea $\frac{\mathrm{d}\mathcal{E}}{\mathrm{d}t}$ în care $\mathrm{d}\mathcal{E}$ este diferența t.e.m. a două celule identice, izoterme, ce conțin un electrod de hidrogen și altul de referință la temperatura t și $t+\mathrm{d}t$, nu poate fi considerat coeficient de temperatură pentru un electrod. Mărimea respectivă conține coeficienții de temperatură ai ambilor electrozi, iar măsura în care contribuie fiecare din ei nu poate fi determinată. Coeficientul izoterm de temperatură $\frac{\mathrm{d}\mathcal{E}}{\mathrm{d}t}$, definit ca variație a t.e.m. a celulei izoterme

$$\mathrm{Pt};\ \mathrm{H_2(1\ atm)}\ |\ \mathrm{HCl}\ (m)\ |\ \mathrm{AgCl};\ \mathrm{Ag} \qquad (16)$$

cu temperatura a fost determinat exact pentru diferite medii apoase [6] și parțial apoase [7],[8],[9].

Alți cercetători, preferă noțiunea de coeficient de temperatură neizoterm, ca fiind mărimea $\frac{\mathrm{d}\mathcal{E}}{\mathrm{d}t}$ se reprezintă variația t.e.m. a celulei neizoterme.

$$\begin{array}{c|c|c} \textit{electrod} & \textit{electrolit} & \textit{electrod} \\ t & & t+\mathrm{d}t \end{array} \qquad (17)$$

Coeficientul neizoterm are avantajul de a putea fi raportat la o singură temperatură de referință (25°C), dar el nu poate fi determinat exact ca cel izoterm, deoarece include o tensiune de termodifuziune cu atît mai mare cu cît valoarea $\mathrm{d}t$ este mai mare. Astfel, în variația $\frac{\mathrm{d}\mathcal{E}}{\mathrm{d}t}$ măsurată intervine, pe lîngă adevăratul coeficient de temperatură neizoterm $\frac{\mathrm{d}\varepsilon^0}{\mathrm{d}t}$, și alți factori reuniți prin ecuația:

$$\frac{\mathrm{d}\mathcal{E}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\varepsilon^0}{\mathrm{d}t} + \frac{R}{z\mathcal{F}} \ln m\gamma_{\pm} + \frac{RT}{z\mathcal{F}} \frac{\mathrm{d}\ln\gamma_{\pm}}{\mathrm{d}t} - \\ - \sum_i \frac{n_i Q_i}{z_i \mathcal{F}\, t} - \sum_i \frac{RT}{z\mathcal{F}} n \frac{\mathrm{d}\ln m_i}{\mathrm{d}t} \qquad (18)$$

În relaţia (18), n_i este numărul de transport al ionului i, iar Q_i căldura de transfer a acestui ion i din regiunea cu temperatură t în regiunea cu temperatură $t+\mathrm{d}t$. Termenul al doilea şi al treilea din membrul drept al ecuaţiei (18) depind de concentraţie, termenul al patrulea se datorează variaţiei entropiei cauzate de termodifuziune şi ţine cont şi de transferul de electroni în părţile metalice situate la temperaturi diferite. Ultimul termen dă seama de variaţia concentraţiei datorită termodifuziei, prin aşa-numitul *efect Soret* şi dispare prin extrapolare la timp zero. Ecuaţia (18) a fost verificată pentru soluţii diluate, cînd termenii ce conţin coeficienţi de activitate devin accesibili. Această verificare s-a făcut din măsurări asupra unei celule de tip (17), în apropierea temperaturii de 25°C.

Remarcabile sînt rezultatele lui M. Bonnemay [10], obţinute cu celula

$$\underset{t^0}{\mathrm{Pt},\ \mathrm{H_2}\ (1\ \mathrm{atm})} \ \Big|\ \mathrm{H^+},\ A^- \ \Big|\ \underset{t^0+\mathrm{d}t}{\mathrm{Pt},\ \mathrm{H_2}\ (1\ \mathrm{atm})} \qquad (19)$$

în care activitatea ionului de hidrogen este constantă, iar cea a anionului A^- variabilă (prin adaos de ioni A^-). El constată că dependenţa dintre coeficientul de temperatură experimental $\frac{\mathrm{d}\mathscr{E}}{\mathrm{d}t}$ şi concentraţia anionului A^- este o funcţie cu un maxim redată prin relaţia

$$\frac{\mathrm{d}\mathscr{E}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\varepsilon^0}{\mathrm{d}t} + \frac{R}{\mathscr{F}} \ln a. \qquad (20)$$

Autorul trage concluzia că valorile funcţiei $\frac{\mathrm{d}\mathscr{E}}{\mathrm{d}t}$ la maxim, pot fi considerate ca adevăraţii coeficienţi neizotermi $\frac{\mathrm{d}\varepsilon^0}{\mathrm{d}t}$ ai electrodului, deoarece termenii 3 şi 4 ai ecuaţiei (18) s-au compensat sau au valorile mici faţă de erorile experimentale.

Din cele prezentate, reiese că măsurarea potenţialelor electrodului de hidrogen nu poate da o comparaţie exactă a activităţii ionului de hidrogen la două temperaturi diferite. Trebuie deci stabilite scări de pH pentru fiecare temperatură, deoarece aciditățile a două soluţii pot fi exact comparate numai dacă ele se află la aceeaşi temperatură. Nu se poate spune exact cu cît este mai mare sau mai mică activitatea ionilor de hidrogen la o temperatură oarecare, faţă de altă temperatură, chiar în cazul aceleiaşi soluţii.

Noţiunea de pH a fost introdusă pentru a caracteriza activitatea ionului de hidrogen în soluţie apoasă, sub forma ionului de hidroniu $\mathrm{H_3O^+}$. Această noţiune se poate extinde şi la alte medii, parţial apoase sau neapoase, în care ionul de hidrogen este solvatat. Notaţia cea mai larg utilizată pentru a caracteriza aciditatea altor medii decît apa este pH*. Pentru fiecare din solvenţii neapoşi sau orice amestec între ei sau cu apa se poate alcătui cîte o scară de pH* bazată pe soluţii tampon, asemănătoare cu scara de pH din soluţiile apoase.

Determinarea pH*(S)-urilor unor soluții standard în alți solvenți decît apa este mai dificilă dar principial poate fi rezolvată. Aparatura existentă, electrozii din care se alcătuiește celula (13) permit măsurarea valorilor pH*-ului operațional cu o precizie apropiată de cea a valorilor pH-ului măsurate în soluție apoasă. Problema mai delicată este interpretarea valorilor pH* obținute, cunoașterea semnificației lor. Aceste valori fac posibilă compararea acidității a două soluții numai dacă solventul folosit este același. Compararea pH*-urilor unor medii diferite nu poate fi făcută decît dacă se cunoaște corelația dintre scările de pH* existente în fiecare mediu. Astfel, nu se poate ști cu cît este mai acidă o soluție cu pH*=2 în alcool decît o soluție apoasă cu pH=3.

Pentru a raporta valorile pH* măsurate în diferite medii la o singură scară cea mai convenabilă ca stare standard de referință este starea apoasă. Acest lucru este motivat atît de larga utilizare a apei ca solvent, cît și de faptul că în soluție apoasă există o scară de pH bine definită. De fapt, alegerea stării de referință este o problemă ce privește nu numai activitatea ionului de hidrogen, ci activitățile tuturor ionilor în soluție. Activitatea unui ion i într-o soluție neapoasă sau parțial apoasă se poate raporta fie la diluție infinită în solventul dat, fie la apă ca stare standard. Activitățile corespunzătoare, exprimate, în scară neapoasă sau parțial apoasă (a_i^*) și apoasă (a_i) sînt date de

$$a_i^* = m_i \cdot {}_s\gamma_i^* \tag{21}$$

și

$$a_i = m_i \cdot {}_s\gamma_i^* \cdot {}_m\gamma_i^* = a_i^* \cdot {}_m\gamma_i^* \tag{22}$$

În ecuațiile (21) și (22) ${}_s\gamma_i^*$ este coeficientul de activitate ce devine 1 cînd molalitatea în solventul dat tinde către zero; ${}_m\gamma_i^*$ este coeficientul efectului mediului pentru ionul i. Valoarea lui ${}_m\gamma_i^*$ tinde către unitate numai la diluație infinită în apă și este o măsură a diferenței dintre energia liberă a ionului în stare standard apoasă ($G_{i(H_2O)}^0$) și neapoasă ($G_{i(SH)}^0$):

$$G_{i(SH)}^0 - G_{i(H_2O)}^0 = RT \ln {}_m\gamma_i^* \tag{23}$$

Efectul mediului pentru protonul solvatat are semnificație deosebită în stabilirea scărilor de aciditați. Mărimea ${}_m\gamma_{H^+}^*$ caracterizează transferul protonului după reacția:

$$SH_2^+ \text{ (în } SH) + H_2O\,(l) = H_3O^+ \text{ (în } H_2O) + SH\,(l) \tag{24}$$

considerînd că activitățile solventului SH și apei sînt egale cu unitatea. Dacă s-ar cunoaște valorile ${}_m\gamma_{H^+}^*$ pentru diferiți solvenți corelarea cu scara apoasă ar fi foarte simplă, prin ecuația:

$$paH = paH^* - \lg {}_m\gamma_{H^+}^* \tag{25}$$

Deși mai mulți cercetători [11],[12],[13], [14] și-au dirijat eforturile pentru a găsi posibilitatea determinării efectului mediului asupra ionilor singulari, rezultatele obținute sînt imprecise și neconcordante între ele (v. tabela 5.2)

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 5.2

Efectul mediului ${}_m\gamma_i^*$ pentru cîţiva ioni singulari în metanol la 25°C

H^+	K^+	Cl^-	Ag^+	Bibliografie
2,09	2,0	1,84	1,02	[12]
3,1	2,0	1,0	3,5	[11[
3,3	1,5	1,1	3,3	[11]
3,7	1,5	2,2	2,9	[11]

Pentru găsirea valorilor tabelate a fost necesar să se apeleze la ipoteze extratermodinamice. Una din metode, folosită mai ales de N. A. I z m a i l o v [11], constă în a aprecia diferenţa dintre energiile de solvatare ale ionilor, ceea ce face posibilă utilizarea ecuaţiei (23). Principial, metoda este bună, dar rezultatele sînt incerte datorită evaluării nesigure a energiilor de solvatare din extrapolarea valorilor pentru diferiţi ioni alcalini în funcţie de raza ionului. O îmbunătăţire substanţială a determinării acestor energii de solvatare a fost făcută [12] utilizînd ioni mari, cu sarcină mică, ce practic nu-şi schimbă energia de solvatare la trecerea dintr-un solvent în altul. E. G r ü n w a l d şi colaboratorii [13], [14] au determinat valorile ${}_m\gamma_{H^+}^*$ pentru amestecuri etanol-apă din analiza efectelor solventului asupra pKa-urilor unor acizi, dar şi aceste date sînt nesigure. De remarcat că valoarea $\lg {}_m\gamma_{H^+}^*$ nu se poate calcula cu relaţia (25), deoarece la măsurările faţă de o scară apoasă de standarde de pH valorile pH determinate sînt afectate de diferenţa dintre potenţialele de joncţiune lichidă ε_j şi ε_j^*. În consecinţă, relaţia:

$$paH^* - paH = \frac{(\varepsilon_j^* - \varepsilon_j)\mathcal{F}}{RT \ln 10} + \lg {}_m\gamma_{H^+}^* \qquad (26)$$

implică ambele mărimi $(\varepsilon_j^* - \varepsilon_j)$ şi $\lg {}_m\gamma_{H^+}^*$ ce nu pot fi determinate independent. Atunci cînd soluţia apoasă standard S se înlocuieşte cu un mediu parţial apos X, potenţialul de joncţiune lichidă variază mult şi diferenţa $(\varepsilon_j^* - \varepsilon_j)$ nu mai poate fi neglijabilă chiar pentru soluţii diluate, cu pH-uri medii. Totuşi valorile experimentale de zeci şi sute de milivolţi ale potenţialului rezidual de joncţiune lichidă $(\varepsilon_j^* - \varepsilon_j)$ conţin probabil, într-o măsură apreciabilă şi diferenţa dintre potenţialele electrodului de hidrogen, considerate arbitrar ca fiind zero în orice mediu. Cu toate încercările făcute pînă în prezent, nu s-a putut realiza o scară absolută a potenţialelor de electrod (v. 3.1.1.2) pe baza căreia să se poată afla mărimile ε_j^* şi ${}_m\gamma_{H^+}^*$. Este interesant să se examineze care ar fi consecinţele găsirii unor valori reale pentru $\lg {}_m\gamma_{H^+}^*$ în diferiţi solvenţi, asupra scărilor respective de pH*. Ca bază pentru discuţii se consideră ca fiind reale valorile date în tabela 5.3 după N. A. I z m a i l o v [11]. Poziţiile relative ale scărilor de pH* stabilite din datele tabelei 5.3 sînt reprezentate în figura 5.2. Lungimea scării de pH* pentru fiecare

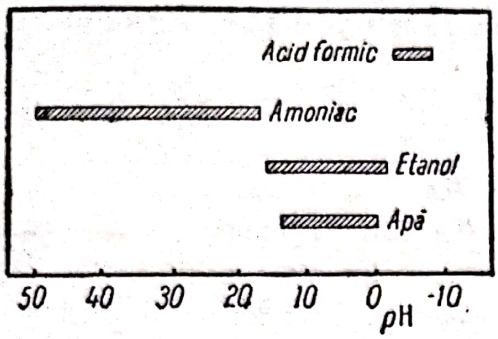


Fig. 5.2. Domeniul și pozițiile relative ale cîtorva scări de pH în diferiți solvenți după N. I z m a i l o v [11].

Tabela 5.3

Efectul mediului pentru ionul de hidrogen în cîțiva solvenți amfiprotici

Solvent	$\lg {}_m\gamma^*_{H^+}$	$-\lg K_{SH}$
Apă	0	14,0
Amoniac	−16,6	—
Metanol	3,3	16,7
Etanol	4,2	19,1
Propanol	4,2	—
Acid formic	8,6	6,2

mediu este egală cu $-\lg K_s$ (K_s este constanta de autoprotoliză a fiecărui solvent). Limita scării a fost calculată din relația $p\mathrm{H}^* = -\lg m_{\mathrm{H}^+} \cdot {}_s\gamma^*_{\mathrm{H}^+} - \lg {}_m\gamma^*_{\mathrm{H}^+}$ valabilă în orice solvent, considerînd că la marginea scării unde $-\lg m_{m^+} \cdot {}_s\gamma^*_{\mathrm{H}^+} = 0$ este $-\lg {}_m\gamma^*_{\mathrm{H}^+}$. Din figura 5.2 reiese că scările pe pH în acid formic și amoniac, nu se suprapun cu scara de pH în soluție apoasă. Poziția reală a acestor scări nu se cunoaște încă, deoarece nu s-au obținut pînă acum valori corecte pentru ${}_m\gamma^*_{\mathrm{H}^+}$.

5.2. SOLUȚII TAMPON

Soluțiile tampon sînt soluții de electroliți a căror prezență se opune variației pH-ului atunci cînd se adaugă un acid sau o bază. Acțiunea tampon este o consecință a echilibrelor dintre apă, acizii slabi (HA), baze (B), amfoliți ($Z^{\pm}$) și ionii în care se transformă aceste specii în soluție apoasă:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons A + H_3O^+ \quad (27)$$

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH + OH^- \quad (28)$$

$$Z^{\pm} + H_3O^+ \rightleftharpoons Z^+ + H_2O \quad (29)$$

$$Z^{\pm} + OH^- \rightleftharpoons Z^- + H_2O \quad (30)$$

Datorită de exemplu, reversibilității reacției (27), adaosul de acid tare (care furnizează H_3O^+) la o soluție tampon de acetat nu produce o variație mare a pH-ului, deoarece acidul adăugat este neutralizat de ionul de acetat ce funcționează ca bază. Similar, un adaos de hidroxid alcalin este neutralizat de ionul de hidroniu, conducînd la formare de acid acetic.

Proprietățile soluțiilor tampon pot fi explicate cu ajutorul unor echilibre asemănătoare cu cele descrise de ecuațiile (27)—(30). Efectele modificării concentrației și activității speciilor participante sînt exprimate cantitativ

prin legea acţiunii maselor. Pentru un acid monobazic HA, constanta de disociere K_a se scrie:

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{m_{H^+} m_{A^-}}{m_{HA}} \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}}, \tag{31}$$

iar pentru o bază B, constanta de disociere K_b este

$$K_b = \frac{a_{OH^-} a_{BH^+}}{a_B} = \frac{K_w a_{BH^+}}{a_{H^+} a_B} = \frac{K_w}{m_{H^+}} \frac{m_{BH^+}}{m_B} \frac{\gamma_{BH^+}}{\gamma_{H^+} \gamma_B}, \tag{32}$$

în care K_w este produsul ionic al apei. Din ecuaţia (31) reiese că pentru o soluţie tampon compusă din cantităţi echimolale de HA şi A^-, concentraţia ionului de hidrogen este aproximativ egală cu K_a, dacă raportul coeficienţilor de activitate este apropiat de unitate. În condiţii similare, concentraţia ionului de hidrogen este aproximativ egală cu K_a dacă raportul coeficienţilor de activitate este apropiat de unitate. În condiţii similare, concentraţia ionului de hidrogen a unei soluţii tampon compusă din cantităţi echimolale de B şi BH^+, este apropiată de valoarea raportului $\frac{K_W}{K_b}$.

Intensitatea acţiuni tampon, care este practic măsura în care sistemul se opune schimbării concentraţiei ionilor de hidrogen, este numită „capacitate de tamponare". Din ecuaţiile (31) şi (32) se vede că în prima aproximaţie, capacitatea de tamponare este determinată de raportul molalităţilor acidului şi bazei $\left(\frac{m_{A^-}}{m_{HA}} \text{ şi respectiv } \frac{m_{BH^+}}{m_B}\right)$, numit *raport tampon*.

O capacitate mare de tamponare înseamnă, de fapt, că valoarea noului raport tampon $\frac{m_1+\Delta_m}{m_2-\Delta_m}$ rezultat în urma unui adaos Δm de acid sau bază tare nu trebuie să fie diferită mult de raportul iniţial de tamponare $\frac{m_1}{m_2}$. Cu cît concentraţiile m_1 şi m_2 sînt mai mari, cu atît capacitatea de tamponare va fi mai mare. La o sumă m_1+m_2 constantă, această capacitate este maximă atunci cînd $m_1=m_2$. În acest caz, valoarea pH-ului va fi egală cu $-\lg K_a$ pentru un tampon acid sau $\lg K_b+14$ pentru un tampon bazic. Cantitativ, mărimea capacităţii de tamponare se exprimă prin *indicele de tamponare* definit de raportul

$$i = \frac{dm}{dp\text{H}}. \tag{33}$$

În această relaţie, dm este adaosul de acid sau bază tare în echivalenţi gram la litru, iar dpH variaţia de pH care o provoacă. Determinarea experimentală a indicelui de tamponare se face măsurînd variaţia pH-ului la adaosuri cunoscute de acid sau bază tare.

5.2.1. FACTORII CARE MODIFICĂ pH-UL SOLUŢIILOR TAMPON

Echilibrele care au loc în soluţie la adaosul unei substanţe tampon sînt influenţate de modificarea tăriei ionice, variaţiile temperaturii şi presiunii etc. Caracteristicile principale ale soluţiei tampon, pH-ul şi capacitatea de

tamponare, sînt funcții de evoluția unor echilibre de tipul (27)—(30). Dată fiind diversitatea situațiilor în care se utilizează soluțiile tampon, este important să se cunoască măsura în care variațiile diferiților factori produc modificări ale pH-ului soluției.

5.2.1.1. **Efectele diluției.** Prin diluarea soluției tampon se modifică atît concentrația componentelor ei cît și tăria ionică, ambele efecte avînd drept urmare o variație a pH-ului. Un prim efect al diluției este datorat solventului amfiprotic (apa) care acționează, fie ca un acid slab, fie ca o bază slabă, deplasînd echilibrele în sensul neutralizării. Alt efect este asupra coeficienților de activitate, care cresc o dată cu micșorarea tăriei ionice prin diluare Dacă se notează pH-ul unei soluții tampon de concentrație c_i cu $(p\mathrm{H})c_i$ și cel al unei soluții de concentrație de două ori mai mică $c_{i/2}$ cu $(p\mathrm{H})c_{i/2}$ se poate scrie că variația pH-ului cu diluția este dată de:

$$p\mathrm{H}_{1/2}=(p\mathrm{H})c_{i/2}-(p\mathrm{H})c_i. \tag{34}$$

Mărimea $\Delta\, p\mathrm{H}_{1/2}$ se numește *indice de diluție* și are o valoare pozitivă dacă pH-ul crește cu diluția, sau negativă dacă pH-ul scade cu diluția. Din valorile indicilor de diluție date în tabela 5.4 pentru cîteva soluții, se observă că

Tabela 5.4

Valorile indicilor de diluație ($\Delta p\mathrm{H}_{2/1}$) pentru cîteva soluții

Soluție		0,1	0,05	0,02	0,01	0,005
HCl		0,28	0,23	0,29	0,29	0,29
$KHC_8H_4O_4$		0,057	0,052	0,047	0,050	0,066
KH_2PO_4	Na_2HPO_4	0,101	0,088	0,073	0,059	0,046

pH-ul soluțiilor tampon este mai puțin influențat de diluție decît pH-ul soluțiilor de acid clorhidric. Soluțiile de acizi și baze tari, deși au o capacitate de tamponare mai mare decît soluțiile de acizi și baze slabe, își schimbă mult mai mult pH-ul la diluare decît sistemele care conțin electroliți incomplet disociați.

5.2.1.2. **Efectul de sare.** Sărurile neutre produc o micșorare a coeficienților de activitate, efectul fiind contrar celui provocat de diluare. Astfel, prin adaos de săruri neutre, pH-ul soluțiilor tampon bază slabă-sare se mărește, pe cînd cel al soluțiilor de acid slab-sare este micșorat. În absența unor interacțiuni directe între sarea adăugată și componenta tamponului, variația pH-ului este cauzată în principal de influența asupra coeficienților de activitate și în mai mică măsură datorită schimbării raportului de tamponare. Atît în expresia paH-lui unui tampon compus dintr-un acid slab HA și sarea sa

$$pa\mathrm{H}=-\lg K_a+\lg\frac{m_{A^-}}{m_{HA}}+\lg\frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \tag{35}$$

cît și în cea referitoare la un tampon bază slabă-sarea sa

$$pa\mathrm{H}=-\lg K_w+\lg K_b-\lg\frac{m_{BH^+}}{m_B}-\lg\frac{\gamma_{BH^+}}{\gamma_B}; \tag{36}$$

ultimul termen ce conţine coeficienţii de activitate se modifică o dată cu tăria ionică a soluţiei. Variaţiile *p*H-ului cîtorva soluţii tampon la adăugare de clorură de sodiu sau potasiu sînt date în tabela 5.5. Deci efectul de sare, $\Delta\, paH$, este cam de acelaşi ordin de mărime cu indicele de diluţie $\Delta\, pH_{1/2}$, dar este opus ca semn.

Tabela 5.5

Efectele sării (ΔpaH) asupra cîtorva soluţii tampon la 25°C

Soluţia tampon	Molalitatea de sare adăugată			Bibliografie
	0,01	0,02	0,05	
$KH\ C_8H_4O_8$ 0,05 *m* adaos KCl	−0,008	−0,019	−0,044	[15]
KH_2PO_4, Na_2HPO_4 0,025 *m* adaos NaCl	−0,012	−0,022	−0,051	[16]
$Na_2B_4O_7$ 0,01 *m* adaos NaCl	−0,007	−0,014	−0,035	[17]

5.2.1.3. **Efectele variaţiei temperaturii.** Efectul variaţiilor de temperatură asupra *p*aH-ului unei soluţii tampon se pot găsi prin derivarea în raport cu temperatura a legii acţiunii maselor, corespunzătoare cazului concret considerat. Astfel derivînd ecuaţia (35) corespunzătoare unei soluţii tampon alcătuită dintr-un acid slab şi sarea sa, se obţine:

$$\left(\frac{\partial\, paH}{\partial\, T}\right)_{m,p} = -\left(\frac{\partial \lg K_a}{\partial\, T}\right)_p - (2\,z+1)\left(\frac{\partial \lg \gamma_{A^-}}{\partial\, T}\right)_{m,p} \qquad (37)$$

Pentru soluţiile tampon bază slabă-sare, expresia obţinută prin derivarea ecuaţiei (36) în funcţie de temperatură este asemănătoare,

$$\left(\frac{\partial\, paH}{\partial\, T}\right)_{m,p} = -\left(\frac{\partial \lg K_W}{\partial\, T}\right)_p + \left(\frac{\partial \lg K_b}{\partial\, T}\right)_p - (2\,z+1)\left(\frac{\partial \lg \gamma_{BH^+}}{\partial\, T}\right)_{m,p} \qquad (38)$$

diferită doar prin termenul ce conţine constanta de disociere a apei. În ambele relaţii (37) şi (38) se află cîte un termen ce exprimă variaţia constantelor K_a şi K_b cu temperatura. Pentru mulţi electroliţi slabi, curbele variaţiei constantei de disociere cu temperatura au o formă parabolică, cu un minim în domeniul de temperatură cuprins între 0°C şi 60°C. Minimul acesta este în general deplasat către temperatura de 60° C, o dată cu descreşterea tăriei acidului sau către 0°C cînd descreşte tăria bazei. La temperatura de 25°C, termenul $\partial \lg K/\partial T$ poate fi pozitiv sau negativ. Variaţia temperaturii afectează în mai mică măsură coeficienţii de activitate. Aceste schimbări caracterizate cantitativ prin termenul $\partial \lg \gamma/\partial\, T$, trebuie luate în considerare în măsurările de mare precizie. Coeficientul de temperatură al termenului $\lg \gamma$ pentru electroliţii uni-univalenţi, poate fi evaluat din căldura parţială molală cu relaţia:

$$\frac{\partial \lg \gamma}{\partial\, T} = -\frac{\bar{L}_2}{4{,}606\ RT^2}. \qquad (39)$$

Evaluarea termenului $\frac{\partial \lg \gamma}{\partial T}$ cu ecuaţia (39) este mai convenabilă decît prin diferenţierea ecuaţiei lui Debye-Hückel în raport cu temperatura.

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece termenul $\partial \lg\gamma/\partial T$ are pentru soluții diluate o variație uniformă, iar valoarea sa este neglijabilă în comparație cu termenul $\partial \lg K/\partial T$, curbele paH — temperatură au aceeași formă ca și curbele — lg$K$ — temperatură. Acest fapt este ilustrat de figura 5.3 în care sînt date curbele paH — temperatura pentru cîteva soluții tampon după R. G. Bates [18].

5.2.1.4. **Efectul presiunii.** Echilibrele în soluție sînt mult mai puțin influențate de variațiile presiunii decît de variațiile temperaturii. În consecință, modificarea paH-ului soluțiilor tampon, cauzată de schimbările presiunii barometrice, poate fi neglijată. Totuși, cînd variațiile sînt foarte mari, de ordinul a sute de atmosfere, modificările paH-ului sînt sesizabile datorită variațiilor de volum rezultate din fenomenul de *electrostricțiune* al dizolvantului. Acest fenomen, este cu atît mai puternic cu cît crește sarcina ionică și descrește mărimea razelor ionilor.

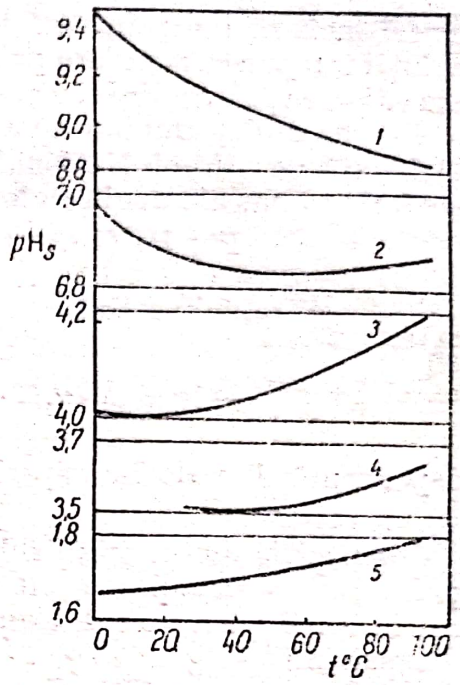


Fig. 5.3 Variația valorilor paH cu temperatura pentru cîteva soluții standard apoase:

1—borax 0,01 m; *2*—fosfat 0,025 m; *3*— KH ftalat 0,05 *m*;*4* — KH tartrat (saturat la 25°C); *5* — $KH(C_2O_4) \cdot K_2C_2O_4$ 0,05 *m*.

5.2.2. SOLUȚII TAMPON ETALON

5.2.2.1. **Standarde primare.** Importanța măsurărilor de pH în diferite domenii a dus la standardizarea metodelor în țări ca Anglia, Japonia și U.S.A. În esență, recomandările făcute de I.U.P.A.C. în 1959 [19] pentru adoptarea unei scări internaționale de pH ar fi următoarele:

— simbolul pH(X)se referă la valoarea practică a pH-ului determinat experimental cu o celulă de tip (13). Valorile standard, bazate pe activitatea convențională a ionului de hidrogen se notează paH sau pH(S);

— scara de pH este realizată prin adoptarea unuia sau mai multor standarde primare;

— determinarea pH(S)-ului soluțiilor standard primare se face după procedeul elaborat de Biroul Național de Standarde American.

Definiția operațională a pH-ului, exprimată prin ecuația (14), implică utilizarea unor soluții standard de pH(S) cunoscut. Considerentul constanței potențialului de joncțiune lichidă (v. 5.1) impune anumite condiții acestor standarde: să fie soluții apoase, cu tărie ionică mai mică de 0,1 și să aibă pH(S)-ul cuprins între valorile de 2,5 și 11,5 pH. Este important ca temperatura, schimbarea concentrației (prin diluție sau evaporare) sau contaminarea accidentală cu baze sau acizi tari să nu modifice mult pH(S)-ul soluției standard. Din aceste motive, standardele primare sînt soluții tampon, alese

astfel încît să îndeplinească toate condiţiile amintite. Pentru alegerea unei soluţii tampon ca standard primar, trebuie mai întîi să se determine cu precizie valoarea $pH(S)$-ului său şi să se studieze caracteristicile ei tampon (v. 5.2.1)

Metoda de determinare a valorilor $pH(S)$ pentru soluţiile tampon standard, elaborată de Biroul Naţional de Standarde American se bazează pe măsurările t.e.m. ale unei celule fără transport de forma:

$$Pt;\ H_2\ (1\ atm)\ |\text{soluţie } S,\ KCl\ (m)|\ AgCl;\ Ag \qquad (40)$$

Măsurarea t.e.m a celulei (40) se poate face cu o bună precizie, astfel că mărimea

$$-\lg m_{H^+} \cdot \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-} = \frac{(\mathcal{E}_{40} - \varepsilon^0_{Ag;AgCl})\mathcal{F}}{RT \ln 10} + \lg m_{Cl^-} \qquad (41)$$

dependentă de valorile experimentale $\mathcal{E}_{40}$ şi $\varepsilon^0_{Ag;AgCl}$ poate fi determinată cu exactitate.

Compoziţia amestecului substanţă tampon-clorură se alege astfel ca să se poată face o extrapolare cît mai precisă la conţinut nul în clorură. După teoria lui B r ö n s t e d asupra interacţiunilor ionice specifice, reprezentarea mărimii $-\lg m_{H^+} \cdot \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-}$ în funcţie de compoziţia amestecului, trebuie să fie liniară la o tărie ionică constantă. Concentraţia substanţei tampon fiind în exces faţă de cantităţile de clorură (circa 0,1 m faţă de 0,001 m), această condiţie este îndeplinită chiar dacă concentraţia în substanţă tampon este constantă, iar cea de clorură variabilă. Astfel, la diminuarea conţinutului în clorură, rezultă o dreaptă (v. fig. 5.4) cu intersecţia pe ordonată la valoarea $(-\lg m_{H^+} \cdot \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-})^0$. Mărimea $-\lg m_{H^+} \cdot \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-}$ mai poate fi scrisă şi ca fiind:

$$-\lg m_{H^+} \cdot \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-} = paH - \lg \gamma_{Cl^-} \qquad (42)$$

Deci pentru aflarea valorii paH din valoarea mărimii $(-\lg m_{H^+} \cdot \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-})$ obţinută la extrapolare, este necesară cunoaşterea coeficientului de activitate al ionului individual de clor. În domeniul concentraţiilor moderate, coefi-

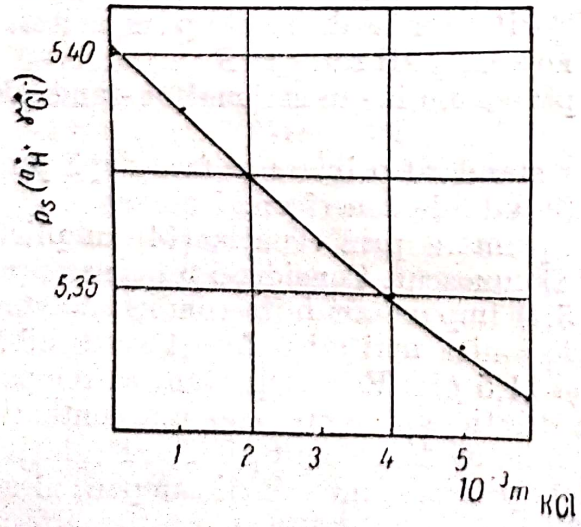


Fig. 5.4 Variaţia mărimii $p_s(m_{H^+} \cdot \gamma^*_{H^+} \cdot \gamma^*_{Cl^-})$ în funcţie de m_{KCl} pentru soluţiile de KH ftalat 0,01 m —— KCl (m) în metanol 50% la 25°C [80].

cientul de activitate al ionului de clor poate fi definit rezonabil în termenii coeficientului mediu de activitate al clorurii metalului alcalin:

$$\gamma_{Cl^-} = \gamma_{M^+} = \gamma_{\pm MCl} \qquad (43)$$

Coeficienții medii de activitate $\gamma_{\pm MCl}$ sînt determinați experimental în soluție apoasă ce conține numai clorură, nu și în soluția apoasă a tamponului respectiv.

Pentru soluții diluate, mărimea convențională $-\lg \gamma_{Cl^-}$, poate fi apreciată cu ajutorul ecuației D e b y e-H ü c k e l (v. 3.1.2.3). Problema dificilă este aproximarea parametrului dimensional a_i^0 al ionului individual de clor. După R. G. B a t e s și E. A. G u g g e n h e i m [20], pentru soluții apoase diluate valoarea medie este $a_i^0 = 4{,}4$ Å, ce duce la următoarea formă a ecuației Debye-Hückel:

$$\lg \gamma_{Cl^-} = -\frac{AI^{1/2}}{1+1{,}5\,I^{1/2}}.$$

Așa cum reiese din figura 5.5, valorile medii paH calculate cu valoarea $a_i^0 = 4{,}4$ Å nu diferă mult de cele calculate cu valori extreme $a_i^0 = 3$ Å și $a_i^0 = 8$ Å în cazul soluțiilor diluate.

Valorile paH determinate prin procedeul descris au o precizie de $\pm 0{,}01$ unități pH. În cazul cîtorva soluții tampon, alese după diferite criterii ca: stabilitate, capacitate de tamponare, ușurință de preparare, se identifică $paH = pH(S)$, aceste soluții devenind standarde primare. Valorile $pH(S)$ ale soluțiilor tampon alese ca standarde primare sînt date în anexa 5.1. pentru temperaturi între 0 și 95°C.

Substanțele din care se alcătuiesc standardele primare sînt ușor de purificat, iar soluțiile se obțin prin cîntărire și dizolvare. Capacitatea de tamponare a

Tabela 5.6

Proprietățile soluțiilor tampon standarde primare la 25°C

Soluție tampon	Capacitatea de tamponare echiv/pH	Indicele diluției $\Delta pH_{1/2}$	Coef. de temperatură $\partial paH/\partial t$
KH tartrat 0,0341 *m*	0,027	0,049	−0,0014
KH ftalat 0,05 *m*	0,016	0,052	+0,0012
KH_2PO_4 0,025 *m*	0,029	0,080	−0,0028
Na_2HPO_4 0,025 *m*			
KH_2PO_4 0,008695 *m*	0,016	0,07	−0,0028
Na_2HPO_4 0,03043 *m*			
Borax 0,01 *m*	0,020	0,01	−0,0082

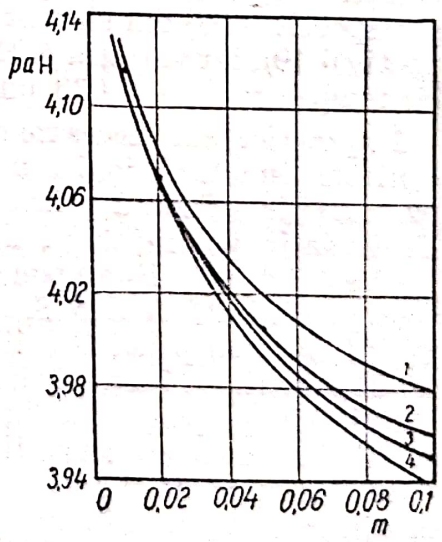


Fig. 5.5 Valorile paH ale soluțiilor tampon de KH ftalat în funcție de molalitate:
1 – $a_i^0 = 8$ Å; *2* – $\gamma_{Cl^-} = \gamma_{\pm HCl}$; *3* – $\gamma_{Cl^-} = \gamma_{\pm Cl}$; *4* – $a_i^0 = 3$ Å.

soluțiilor tampon alese este adecvată, iar indicii de variație cu temperatura și diluția sînt mici (v. tabela 5.6). Toate cele cinci soluții tampon date în tabela 5.6 au fost considerate ca standarde primare numai în U.S.A. În Anglia și Japonia, măsurările de *p*H se raportează la soluția de ftalat acid de potasiu 0,05 *m* ca standard primar. Deși soluțiile tampon care sînt actualmente standarde primare alcătuiesc o scară completă de *p*H, cercetările continuă pentru a găsi alte soluții cu proprietăți mai bune. Astfel, deoarece tamponul de ftalat acid de K are defectul de a fi redus în contact cu electrodul Pt; $H_2 | H^+$ se caută înlocuirea lui cu un tampon de succinat acid de sodiu sau cu unul de citrat acid de potasiu.

5.2.2.2. **Standarde secundare.** Cu ajutorul standardelor primare se pot face măsurări directe ale valorilor *p*H numai în soluții apoase diluate de aciditați mijlocii (v. 5.1.1). Constanța valorii potențialului de joncțiune între cele două operații de etalonare și măsură a *p*H-ului este totuși asigurată și în alte medii, dacă tamponul cu care se face etalonarea este apropiat ca *p*H, tărie ionică și solvent, de soluția al cărui *p*H trebuie măsurat. Aceste soluții tampon, deși au mai puține calități și o aplicabilitate mai restrînsă ca standardele primare, sînt mai potrivite totuși pentru standardizarea măsurărilor de *p*H în medii cu caracteristici asemănătoare lor, deci pot constitui standarde secundare. Pînă în prezent, ca standarde secundare au fost adoptate pentru soluții apoase hidroxidul de calciu saturat la 25°C și tetroxalatul de potasiu 0,05 *m*. Aceste două soluții tampon permit etalonarea celulei (13) în soluții mai bazice (pînă la *p*H 14) sau mai acide (pînă la *p*H 1), lărgind astfel considerabil scara de *p*H. Valorile *pa*H determinate prin metoda B.N.S. American sînt date în anexa 5.2 pentru temperaturi de la 0 la 95°C. Ambele soluții au o putere de tamponare mai mare decît a standardelor primare (0,09 și respectiv 0,07) dar sînt mai sensibile la diluție ($\Delta\, pH_{1/2}$ este —0,28 și respectiv 0,19), iar variația *pa*H în cazul $Ca(OH)_2$ saturat la 25°C este prea mare cu temperatura (—0,033 unități *p*H/grad).

În practică sînt necesare și măsurări ale *p*H-ului pentru soluții mai concentrate, cu o tărie ionică mai mare de 0,1 (limita impusă pentru etalonarea cu soluțiile standard primare). Pentru măsurări directe de *p*H, neafectate de variația potențialului de joncțiune lichidă, este necesară constituirea unei scări de soluții tampon cu tărie ionică ridicată. În această situație, metoda preconizată de B.N.S. American, fiind limitată la tării ionice mai mici de 0,1, nu mai poate fi utilizată pentru determinarea *pa*H-urilor unor astfel de soluții. La baza scării de *p*H realizată în medii concentrate, stă teoria activității compensate a lui G. Valensi (v. 3.1.2.3). Conform acestei teorii, introducerea noțiunii de activitate compensată face ca atît relațiile termodinamice cît și noțiunea de *p*H să-și păstreze semnificația în astfel de medii. Pentru determinarea *pa*H-ului unei soluții tampon ce conține o concentrație *m* de KCl se utilizează succesiv următoarele celule fără joncțiune:

I Pt, H_2 (1 atm) | soluție tampon (m_1) + KCl (m) | AgCl; Ag

II Hg-K | KCl (m) | AgCl; Ag

III Hg-K | soluție tampon (m_1) + KCl (m) | AgCl; Ag

T.e.m a primei celule, măsurată cu precizie, se exprimă, prin relația

$$\mathcal{E}_I = -\frac{RT\ln 10}{\mathcal{F}} pa\mathrm{H} - \varepsilon_{Ag;AgCl} + \frac{RT\ln 10}{\mathcal{F}} \lg m_{Cl^-} + \frac{RT\ln 10}{\mathcal{F}} \lg \gamma_{Cl^-} \quad (44)$$

Pentru determinarea coeficientului de activitate al ionului individual de clor se folosește o metodă experimentală bazată pe ipoteza lui D. A. MacInnes, după care $\gamma_{Cl^-} = \gamma_{\pm KCl}$. Făcînd această ipoteză se etalonează electrodul de amalgan cu ajutorul celulei *II*, a cărei t.e.m este exprimată prin:

$$\mathcal{E}_{II} = \varepsilon_K^0 - \varepsilon_{Ag;\,AgCl} + 2\frac{RT\ln 10}{\mathcal{F}} \lg m + 2\frac{RT\ln 10}{\mathcal{F}} \lg \gamma_{\pm KCl} \quad (45)$$

Pentru determinarea valorii γ_{Cl^-} în prezența soluției tampon, se măsoară t.e.m a celulei *III* în a cărei expresie:

$$\mathcal{E}_{III} = \varepsilon_K^0 - \varepsilon^0_{Ag;\,AgCl} + \frac{RT\ln 10}{\mathcal{F}} \lg m_{K^+} + \frac{RT\ln 10}{\mathcal{F}} \lg m_{Cl^-} + 2\frac{RT\ln 10}{\mathcal{F}} \lg \gamma_{Cl^-} \quad (46)$$

se introduce valoarea ε_K^0 stabilită prin relația (45). Cu condiția ca ε_K^0 să fie același în ambele celule *II* și *III*, se poate scrie:

$$\lg \gamma_{Cl^-} = \frac{(\mathcal{E}_{III} - \mathcal{E}_{II})\mathcal{F}}{2RT\ln 10} + \lg \gamma_{\pm KCl} + \lg m - \frac{1}{2}\lg m_{K^+} m_{Cl^-} \quad (47)$$

Valoarea mărimii $\lg \gamma_{Cl^-}$, introdusă în ecuația (44), dă în final:

$$pa\mathrm{H} = \frac{(\mathcal{E}_{III} - \mathcal{E}_{II} - 2\mathcal{E}_I - 2\varepsilon^0_{Ag;\,AgCl})\mathcal{F}}{2RT\ln 10} + \lg m + \frac{1}{2}\lg m_{Cl^-} - \frac{1}{2}\lg m_{K^+} + \lg \gamma_{\pm KCl} \quad (48)$$

Metoda este limitată de dificultățile experimentale pe care le implică folosirea amalgamului. Astfel, electrodul de amalgam de potasiu utilizat nu poate fi folosit în medii prea acide sau prea bazice și necesită un conținut minim de 0,05 *m* în KCl. De asemenea, trebuie excluși din soluție cationii cu tensiune standard mai mică decît a ionului de potasiu. Cu toate acestea, folosind metoda de mai sus, a fost posibilă determinarea cu precizie a valorilor *p*aH pentru o serie de soluții tampon cu tărie ionică ridicată [21] (v. anexa 5.3). Aceste soluții tampon pot fi folosite pentru etalonare, deși nu au fost adoptate oficial ca standarde de *p*H. Foarte utilă este corelarea concentrației tamponului cu conductibilitatea sa specifică (v. anexa 5.3), pe baza căreia poate fi ales cel mai potrivit tampon pentru etalonare (v. 5.3.2).

Măsurarea acidității relative a ionului de hidrogen în medii neapoase sau parțial apoase este posibilă pe baza unor scări de *p*H* realizate pentru fiecare solvent. Se impune deci alegerea și determinarea valorilor *p*aH* pentru soluții tampon adecvate în diferiți solvenți pentru a constitui puncte de reper pentru scările respective. Principial, se pot aplica aceleași metode ca și cele utilizate pentru soluții apoase, cu modificările impuse de caracteris-

ticile fiecărui solvent. Pentru determinarea valorilor *pa*H* ale unor soluţii tampon diluate în solvenţi parţial apoşi sau neapoşi, poate fi folosită metoda preconizată de B.N.S. American pentru soluţii apoase. Măsurarea t.e.m a unei celule de tip (40) în care soluţia *S* este în solvent parţial apos, se poate face cu suficientă precizie. Totuşi, nu se cunosc decît pentru puţini solvenţi presiunile de vapori la diferite temperaturi, necesare pentru corecţia de presiune a electrodului de hidrogen. Chiar şi potenţialul standard al electrodului de argint-clorură de argint nu se cunoaşte pentru diverse temperaturi decît în puţine cazuri. În relaţia rezultată din t.e.m a celulei de tip (40)

$$-\lg\left(a^{*}_{H^+}\,\gamma^{*}_{Cl^-}\right)=\frac{\left(\mathcal{E}_{40}-\varepsilon^{0*}_{Ag;\,AgCl}\right)\mathcal{F}}{RT\ln 10}+\lg m_{Cl^-}, \qquad (49)$$

o oarecare incertitudine o implică şi termenul $\lg m_{Cl^-}$. Într-adevăr, la un procent mai ridicat de solvent neapos, halogenura alcalină nu se mai poate considera total disociată şi trebuie făcută corecţia necesară. Valoarea mărimii $(\lg a^{*}_{H^+}\,\gamma^{*}_{Cl^-})^{0}$ obţinută la extrapolare, cînd $m_{Cl^-}\to 0$, este corelată cu *pa*H*-ul prin relaţia:

$$pa\mathrm{H}^{*}=-\lg\left(a^{*}_{H^+}\,\gamma^{*}_{Cl^-}\right)^{0}+\lg {}_{s}\gamma^{*}_{Cl^-} \qquad (50)$$

Pentru evaluarea coeficientului individual al ionului de clor în cazul soluţiilor, se apelează la ecuaţia Debye-Hückel. Trebuie remarcat însă că nu există pentru toţi solvenţii valori precise ale constantelor dielectrice care intră în constantele *A* şi *B* ale ecuaţiei menţionate. Ca şi în soluţiile apoase, parametrul dimensional al ionului se aproximează căpătînd valori diferite pentru solvenţi diferiţi. În final se obţin valorile *pa*H* cu o precizie ceva mai mică decît în apă, precizie ce scade o dată cu creşterea procentului de solvent neapos (±0,05 unităţi *p*H în etanol). Prin această metodă au fost studiate o serie de soluţii tampon în metanol [22], [23], [24] şi etanol [24], [25], care sînt date în anexa 5.4 şi 5.5. Din măsurări polarografice ale potenţialului de semiundă K. Schwabe [26] determină valorile *pa*H*pentru un tampon acetat de litiu-acid acetic în amestecuri parţial apoase de acetonă şi dioxan. Deoarece metoda folosită este susceptibilă de critici, iar valorile sînt nesigure, acestea nu vor fi tabelate în această carte. Soluţiile tampon date în anexa 5.4 şi 5.5. se pot folosi pentru etalonarea electrozilor în cazul în care se urmăreşte determinarea valorilor *p*H*-ului unor medii asemănătoare cu tărie ionică sub 0,1. Extinzînd metoda lui G. Maronny la amestecuri metanol-apă [27] [80] s-au obţinut valorile *pa*H* ale soluţiilor de ftalat acid de potasiu 0,01 m la diferite conţinuturi între 0,05 şi 1 m KCl.

Valorile *pa*H*ale soluţiilor tampon fără adaos de clorură, obţinute prin extrapolare la conţinut nul în clorură au un grad mai mare de incertitudine (±0,05 unităţi *p*H) decît valorile soluţiilor tampon cu adaos de clorură (±0,01 unităţi *p*H) (v. anexa 5,6).

5.2.2.3. **Amestecuri tampon.** În multe echilibre influenţate de *p*H, este necesar ca valoarea acidităţii să fie menţinută constantă. Acest lucru se poate

realiza adăugînd în soluția respectivă un amestec tampon cu caracteristici convenabil alese scopului urmărit. În primul rînd trebuie ca substanțele din care este alcătuit tamponul să fie compatibile cu mediul, adică să nu ducă la reacții secundare de precipitare, complexare, redox etc. Desigur, amestecul tampon trebuie ales astfel ca să fixeze valoarea pH-ului soluției la valoarea dorită. În acest sens, este necesar ca tamponul să aibă o capacitate de tamponare ridicată și un coeficient de diluție mic, pentru a nu se modifica mult pH-ul la introducerea lui în soluție. Pentru aceste motive, gama de amestecuri tampon este variată și în general soluțiile sînt mai concentrate. Ele sînt mai puțin potrivite ca soluții standard, dar foarte utile pentru controlul pH-ului. Există cîteva serii universale de amestecuri tampon ce acoperă un domeniu larg de pH [28], [29], [30], [31],. În anexa 5.7 sînt date soluțiile de bază ce servesc la alcătuirea a trei serii de amestecuri universale, precum și domeniul respectiv de pH. Proporțiile în care trebuie amestecate soluțiile inițiale date în anexa 5.7 pentru a obține un anumit pH sînt trecute în anexa 5.7,*a*.

5.2.2.4. **Utilizarea soluțiilor tampon.** Soluțiile tampon servesc pentru atingerea a două scopuri:

— măsurarea pH-ului unei soluții cu ajutorul unei celule de tip (13) etalonată în prealabil cu o soluție tampon standard;

— fixarea activității ionului de hidrogen la o anumită valoare, prin adaosul direct de tampon în soluție.

Alegerea unui standard pentru etalonare implică întîi stabilirea aproximativă a pH-ului, tăriei ionice și compoziției mediului al cărui pH trebuie măsurat. Pe baza datelor inițiale, completate eventual și cu măsurări asupra conductibilității soluției, se alege din tabelele 1—6 date în anexa 5 cel mai potrivit standard. În acest fel se asigură o variație minimă a potențialului de joncțiune lichidă și deci o precizie ridicată a valorilor pH măsurate.

Introducerea de substanță tampon în soluție pentru a fixa nivelul activității ionului de hidrogen la o anumită valoare, pune și problema compatibilității substanței respective cu mediul. În privința caracteristicilor ce trebuie vizate, acestea depind de condiția și evoluția ulterioară a mediului respectiv. Astfel, dacă se va face diluarea mediului, tamponul ales trebuie să aibă un indice de diluție mic; dacă vor fi variații mari de temperatură, coeficientul de temperatură trebuie să fie mic. Pentru controlul unei reacții acid-bază trebuie ales un tampon cu capacitate mare de tamponare, pe cînd dacă este vorba de un mediu puternic salin, se caută un amestec tampon mai puțin influențat de efectul de sare. Atingerea acestor scopuri diferite se poate face deoarece actualmente există o multitudine de amestecuri și soluții tampon (v. anexa 5, tabele 1—7). În general acestea se obțin ușor, fie prin cîntărirea și dizolvarea substanțelor solide, fie prin amestecul unor soluții inițiale. În funcție de substanțele respective, există o serie de precauții ce trebuie luate atît la prepararea soluției, cît și la conservarea ei, foarte bine redate în cîteva cărți de specialitate [32], [33]. De asemenea, în ultimul timp au fost studiate [81] o serie de amestecuri tampon în metanol 50% și 90% ale căror concentrații și pH*-uri sînt date în anexa 5.8.

5.3. MĂSURAREA ELECTROMETRICĂ A pH-ULUI

Metodele potenţiometrice de măsurare a pH-ului au o largă utilizare dată fiind precizia lor şi posibilităţile creării unei aparaturi perfecţionate de măsurare şi control ale pH-ului. Datorită electronicii, potenţiometrele moderne (pH-metrele electronice) pot măsura valorile pH-ului cu o precizie de cîteva miimi de unitate, ceea ce depăşeşte ca exactitate valorile stabilite pentru tampoanele standarde primare. ($pH(S) \pm 0{,}01$ unităţi pH). Aşadar, precizia măsurărilor actuale de pH nu este limitată de aparatura existentă, ci de însăşi definiţia sa operaţională. Valorile pH-ului operaţional se determină cel mai des cu o celulă de tip (13) în formă:

electrod de sticlă | *soluţie X* || KCl *sat. apă* | *electrod de calomel* (51)

după ce în prealabil a fost etalonată cu o soluţie standard. Pentru etalonarea electrozilor celulei (51) există două posibilităţi:

— Să se facă etalonarea cu un tampon standard cu caracteristici asemănătoare soluţiei de măsurat. Astfel, dacă soluţia X are o tărie ionică ridicată, se alege unul din tampoanele date în anexa 5.3; dacă mediul X e parţial apos, se ia ca standard un tampon potrivit din anexele 5.4, 5.5. sau 5.6. Acest procedeu nu poate fi aplicat totdeauna, deoarece, mai ales în cazul solvenţilor parţial apoşi sau neapoşi, lipsesc valorile paH* ale unor soluţii standard,

— Să se etaloneze electrozii celulei (51) cu unul din standardele primare în soluţie apoasă (v. anexa 5.1), iar valorile pH-ului măsurat pentru soluţia X să se corecteze cu mărimile $\pm\Delta$ pH determinate în prealabil pentru fiecare mediu. Pentru măsurările curente de pH* în diferite medii, al doilea procedeu este mai comod deoarece nu necesită decît o singură etalonare a electrozilor pH-metrului. Totuşi, el este limitat la mediile pentru care au fost determinate valorile corecţiilor ΔpH.

În general, ambele procedee pot fi aplicate la aceleaşi medii, întrucît corecţiile se determină pe baza soluţiilor tampon standard din mediile respective. Trebuie arătat că, întrucît din diversitatea mediilor al căror pH trebuie măsurat, numai în puţine cazuri poate fi o coincidenţă perfectă cu caracteristicile soluţiei standard, este necesară o apreciere a factorilor ce intervin şi a importanţei lor relative. Dacă etalonarea se face cu soluţii standarde primare, corecţiile ΔpH sînt necesare datorită variaţiei potenţialului de joncţiune şi a comportării diferite a electrodului de sticlă.

În măsurările curente, electrodul de sticlă a înlocuit electrodul de hidrogen ca indicator al activităţii ionilor de hidrogen, datorită indicaţiilor rapide, durabilităţii funcţionale şi a diversităţii mediilor în care poate fi utilizat (v. 3.1.2.3). Pentru măsurări de precizie, în studiul soluţiilor tampon sau pentru a verifica valorile obţinute cu alţi electrozi, se foloseşte însă tot electrodul de hidrogen. Utilizarea electrodului de sticlă în medii puternic acide sau bazice, saline sau neapoase trebuie făcută cu discernămînt, deoarece se pot obţine indicaţii greşite (v. 3.1.2.3). În general, se apelează la studii comparative faţă de electrodul de hidrogen pentru a stabili valorile even-

tualelor corecţii ce trebuie făcute. Aspectele practice, legate de folosirea electrodului de sticlă în diferite medii, precum şi valorile corecţiilor privind indicaţiile sale se tratează în paragrafele 1, 2, 3 ale subcapitolului 5.3.

Drept electrod de comparaţie în măsurările curente de *p*H, cel mai utilizat este electrodul de calomel cu joncţiune. Deşi acesta este un electrod cu calităţi bune (v. 3.1.2.3), totuşi folosirea lui implică o joncţiune lichidă de tipul:

$$soluţie\ X \,\|\, \mathrm{KCl}\ (sat)\ apă \qquad (52)$$

Potenţialul de joncţiune lichidă ce apare se datorează unui proces ireversibil de difuzie a ionilor din soluţia mai concentrată către cea mai diluată. După un timp oarecare de la stabilirea joncţiunii, cînd procesul de difuzie a devenit staţionar, se obţin valori reproductibile pentru potenţialul de joncţiune lichidă. În medii apoase, potenţialul de joncţiune ε_j se identifică cu cel de difuzie ε_d, dar atunci cînd soluţia X este un mediu parţial apos apare şi un potenţial de lichid ε_l, astfel că:

$$\varepsilon_j = \varepsilon_d + \varepsilon_l. \qquad (53)$$

Termenul ε_l conţine şi diferenţa dintre valorile absolute ale potenţialului electrodului de hidrogen, rezultată din considerarea arbitrară a potenţialului său standard ca nul în orice medii. Cei doi termeni ε_d şi ε_l se măsoară experimental sub formă de sumă, dar contribuţia aproximativă a fiecăruia nu poate fi stabilită decît rareori, prin calcul (v. 3.1.2.3). În tabelele 5.7 şi 5.8 se dau valorile lui ε_j calculate din mobilităţile ionice limită cu ajutorul ecuaţiei lui H e n d e r s o n (v. 3.1.2.3) pentru diferite joncţiuni.

Din comparaţia valorilor lui ε_j la joncţiunea *soluţie* $X \,\|$ KCl 0,1 *m apă* cu cele corespunzătoare aceleiaşi soluţii la joncţiunea *soluţie* $X \,\|$ KCl (*sat*)

Tabela 5.7

Potenţialele de joncţiune lichidă, calculate cu ecuaţia lui Henderson din mobilităţile ionice limită la 25°C

Joncţiunea	Soluţie X	ε_j (mV)
Soluţie X/KCl (0,1 m) apă	HCl 0,1 *m*	26,9
	HCl 0,01 *m*	9,1
	NaOH 0,1 *m*	−19,1
	NaOH 0,01 *m*	− 4,5
Soluţie X/KCl (*sat*) *apă*	HCl 0,1 *m*	4,6
	HCl 0,01 *m*	3,0
	KCl 0,1 *m*	1,8
	$KH_3(C_2O_4)_2$ 0,05 *m*	3,3
	KH ftalat 0,05 *m*	2,6
	KH_2 citrat 0,02 *m*	2,9
	Na_2CO_3 0,025 *m*	1,8
	NaOH 0,01 *m*	2,3
	NaOH 0,05 *m*	0,7
	NaOH 0,1 *m*	−0,4
	KOH 0,1 *m*	−0,1

Tabela 5.8

Erorile negative Δε şi Δ*p*H ale electrodului de sticlă Corning 015 în soluţii concentrate de acizi [42]

Soluţia		Δε mV	Δ *p*H
K_2SO_4	25 %	10	0,17
	75 %	100	1,7
	90 %	525	8,9
H_3PO_4	75 %	10	0,17
	85 %	20	0,34
HCOOH	75 %	10	0,17
	90 %	32	0,54
CH_3COOH	75 %	12	0,20
	99 %	220	3,7

apă, se observă că în primul caz, valorile potenţialului de joncţiune lichidă sînt mai mari. Reiese că prin folosirea unei punţi de clorură de potasiu saturată acest potenţial ε_j se poate diminua [40]. Soluţia de KCl saturată asigură difuzia într-un singur sens a ionilor de Cl^- şi K^+, evitîndu-se totodată variaţia concentraţiei de clorură la electrodul de calomel. Cînd soluţia *X* este un acid sau o bază tare, de concentraţie mai mare de 0,01 *m*, valorile ε_j ce apar la joncţiunea cu KCl în apă sînt mai mari (v. tabela 5.7). Pentru soluţiile diluate de electroliţi slabi şi sărurile lor, potenţialul de joncţiune lichidă are valori mici, cuprinse între 2 şi 3 mV.

Rezultă că pentru un anumit domeniu de *p*H, cuprins între 2,5 şi 11,5, potenţialele ε_j vor fi mici şi apropiate ca valoare, indiferent de natura electrolitului slab sau a sării sale dizolvate în apă, dacă tăria ionică a soluţiei nu depăşeşte 0,1. Aceasta justifică utilizarea soluţiilor tampon etalon (soluţii diluate ale sărurilor de electroliţi slabi) pentru măsurarea cu precizie a *p*H-ului operaţional. În măsurarea *p*H-ului, este important ca potenţialul ε_j să nu varieze atunci cînd se schimbă soluţia tampon standard cu soluţia necunoscută *X*, deci cînd se înlocuieşte joncţiunea *soluţie standard S*||KCl (*sat*) *apă* cu joncţiunea *soluţie X*||KCl (*sat*) *apă*. Relaţia ce poate fi scrisă:

$$pH(S)-pH(X)=\frac{(\mathcal{E}_s-\mathcal{E}_x)\mathcal{F}}{RT\ln 10}-\frac{(\varepsilon_{js}-\varepsilon_{jx})\mathcal{F}}{RT\ln 10} \qquad (54)$$

conţine un termen care se anulează numai cînd valorile ε_{js} şi ε_{jx} referitoare la cele două joncţiuni sînt egale. Egalitatea perfectă $\varepsilon_{js}=\varepsilon_{jx}$ se obţine foarte rar; de obicei între aceste valori există o diferenţă numită *potenţial rezidual de joncţiune* $\bar{\varepsilon}_j$. Pentru a se stabili mărimea potenţialului rezidual de joncţiune şi măsura în care el afectează valorile de *p*H măsurate, s-au făcut determinări comparative cu celule fără joncţiune (valori *pa*H) şi celule cu joncţiune (valori *p*H care conţin potenţialul $\bar{\varepsilon}_j$). Erorile datorite potenţialului rezidual de joncţiune $\bar{\varepsilon}_j$ calculate din diferenţa *p*H (joncţ.)-*pa*H sînt date în figura 5.6 în unităţi de *p*H [34]. Ca standard de referinţă s-a ales tamponul de fosfat 0,025 m cu $pH(S)=6{,}86$ la 25°C (v. anexa 5.1). În figura 5.6, distanţarea faţă de linia verticală reprezintă eroarea datorită joncţiunii, iar lungimea fiecărei linii orizontale corespunde domeniului de incertitudine cu care au fost determinate valorile *pa*H. Se observă că, în general, erorile cele mai mici sînt date de soluţiile tampon diluate cu *p*H-ul cuprins între 2,5 şi 11,5. Măsurările făcute în afara acestor limite de *p*H pentru soluţii mai concentrate (cu $I>0{,}1$) sau în alte medii, vor fi afectate de

o anumită eroare datorită potențialului $\bar{\varepsilon}_j$, dacă pentru etalonarea electrozilor se utilizează unul din standardele primare din tabela 5.6.

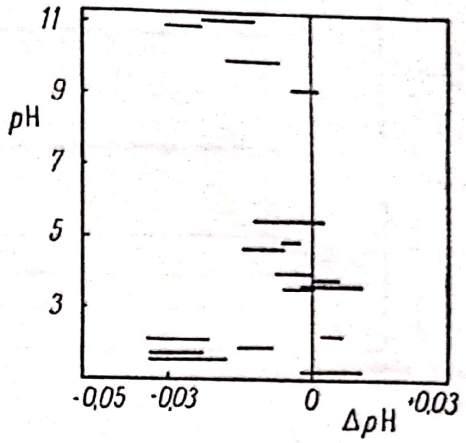


Fig. 5.6 Erorile Δ *p*H cauzate de potențialul rezidual de joncțiune [34].

Examinarea joncțiunilor dintre soluția de KCl saturată în apă și soluțiile alcoolice ale diferiților electroliți [24] a arătat că, deși mari, valorile *potențialului rezidual de joncțiune* sînt constante pentru un anumit solvent, în anumite limite de *p*H și tărie ionică, indiferent de natura electrolitului solvit. Pentru a evita complicațiile datorate formării perechilor de ioni, s-au studiat numai solvenți cu un procent mai mic de 70% în solvent neapos. Înlocuirea soluției tampon apoase cu care s-au etalonat electrozii celulei de tip (51) cu o soluție *X* alcoolică, este echivalentă cu schimbarea joncțiunii *soluție S* (*apă*)||KCl (*sat*) *apă* cu joncțiunea *soluție X* (*metanol-apă*)||KCl (*sat*) *apă*.

Potențialul rezidual de joncțiune $\bar{\varepsilon}_j$ este redat prin diferența $\varepsilon_{js}-\varepsilon^*_{jx}$ dintre potențialele de joncțiune ce apar la prima joncțiune, cînd se etalonează electrozii și la joncțiunea ce conține solventul parțial apos, cînd se măsoară *p*H-ul. Se poate scrie că:

$$p\mathrm{H}^* = -\lg a_{\mathrm{H}^+} + \bar{\varepsilon}'_j, \qquad (55)$$

în care $\bar{\varepsilon}'_j$ a fost exprimat în unități de *p*H (la 25°C $\bar{\varepsilon}'_j = \bar{\varepsilon}_j/0{,}05916$). Mărimea $-\lg a_{\mathrm{H}^+} = p\mathrm{aH}$ este însă legată de coeficientul de activitate al ionului individual de clor [v. ec. (50)], astfel că ecuația (55) ia forma:

$$p\mathrm{H}^* - p(a_{\mathrm{H}^+}\gamma_{\mathrm{Cl}^-}) - \lg_s \gamma_{\mathrm{Cl}} = \varepsilon_j + \lg_m \gamma^*_{\mathrm{Cl}^-} = const. \qquad (56)$$

Coeficientul ${}_s\gamma_{\mathrm{Cl}^-}$ poate fi calculat cu ecuația Debye-Hückel, dar potențialul rezidual de joncțiune, ca și coeficientul $\lg_m \gamma^*_{\mathrm{Cl}^-}$ referitor la efectul mediului asupra ionului individual de clor nu pot fi evaluați separat. Totuși, valoarea sumei $\bar{\varepsilon}_j + \lg_m \gamma^*_{\mathrm{Cl}^-}$ este o constantă pentru un anume solvent într-un interval larg de *p*H indiferent de natura soluției tampon folosite (v. fig. 5.7). Acest fapt arată posibilitatea obținerii unor valori reproductibile ale *p*H-ului în solvenți alcool-apă, utilizînd pentru etalonarea electrozilor soluții standard apoase. Pentru a afla valorile *pa*H sau *p*H(*S*), trebuie însă făcute corelațiile corespunzătoare (v. 5.3.3).

Mai mulți cercetători [35], [36], [37] au arătat că din valoarea sumei $\bar{\varepsilon}_j + \lg_m \gamma^*_{\mathrm{H}^+}$, care este aproape 200 mV pentru o serie de amestecuri parțial apoase și neapoase, numai o mică parte (circa 10%) revine potențialului de joncțiune. După K. Schwabe [35], pare puțin plauzibil că la joncțiunea a doi solvenți oarecum asemănători, metanolul și apa, cu momente de dipol apropiate să apară potențiale de — 133 mV, așa cum găsește C. L. DeLigny [38]. Aceeași observație poate fi făcută privind valo-

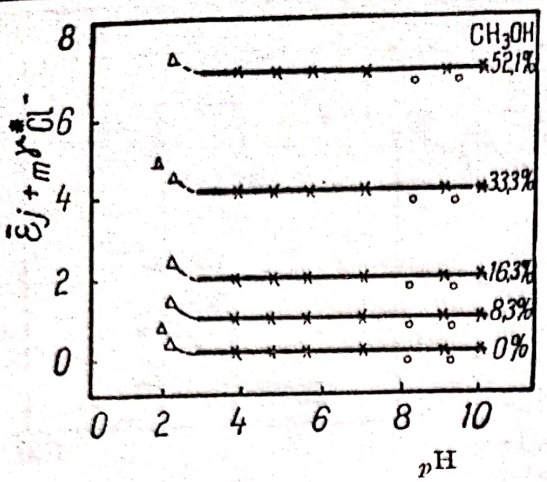


Fig. 5.7 Valorile $\bar{\varepsilon}_j + \lg_m \gamma^*_{Cl^-}$ pentru cîteva soluții în apă și amestecuri metanol-apă. Δ soluții HCl-KCl; × tampoane acid slab-sare; 0 tampoane bază, slabă-sare [24].

rile găsite la joncțiunea *soluției X* (*etanol-apă* %) || KCl (*sat*) *apă* pentru mărimea $\varepsilon^*_{js} - \varepsilon_{js}$ de B. Gutbezahl, E. Grunwald [14] (−143 mV) și W. I. Gelsema [25] (−152 mV). Contribuția cea mai substanțială la aceste valori măsurate experimental o aduce efectul mediului asupra ionului singular.

În afară de aspectele teoretice prezentate asupra joncțiunii lichide, trebuie luate în considerare și cele experimentale, legate de realizarea ei. Structura fizică a joncțiunii dintre puntea de KCl și soluția *X*, este de primă importanță privind reproductibilitatea, constanța și chiar mărimea potențialului de joncțiune lichidă. Difuzia ionilor în ambele direcții, printr-o joncțiune bine definită și propice aleasă, duce la atingerea rapidă a stării staționare, caracterizată printr-o diferență constantă și reproductibilă de potențial. Puntea de sare (KCl) anulează în cea mai mare parte variațiile ce rezultă din utilizarea unor tipuri diferite de joncțiune. Totuși, cel mai reproductibil potențial de joncțiune lichidă, se obține atunci cînd se păstrează același tip de joncțiune. E. A. Guggenheim [40], identifică patru tipuri de joncțiune pe care le studiază atît teoretic cît și experimental. Astfel:

— joncțiunea cu amestec continuu, realizată prin punerea în contact direct a celor două soluții;

— joncțiunea cu difuzie liberă, realizată cu ajutorul unei punți de sare (KCl sau KCl cu agar-agar);

— joncțiunea cu difuzie constrînsă, stabilită la un dop poros sau la o membrană;

— joncțiuni de formă nedefinită, realizate prin introducerea capetelor tuburilor semicelulelor, într-un tub în formă de U ce conține soluția de legătură.

În practică, se utilizează mai ales tipurile de joncțiune cu difuzie liberă și cu difuzie constrînsă, fiind mai ușor de realizat și ducînd la rezultate mai reproductibile. Pe baza lor au fost construite o serie de modele pentru electrodul de calomel, care pentru ușurința operatorie se face astfel încît să includă și joncțiunea. În lucrările de specialitate [32], [33] sînt descrise diferite tipuri de electrozi de calomel, construiți astfel ca să asigure o cît mai ușoară manipulare și o reproductibilitate bună. C. L. De Ligny și

colaboratorii [41] au făcut măsurări comparative în amestecuri alcool-apă, cu mai multe tipuri de electrozi de calomel: cu disc de sticlă poroasă, cu șlif sau cu tub capilar și au tras concluzia că experimental se obțin aceleași rezultate.

5.3.1. MĂSURAREA pH-ULUI ÎN SOLUȚII CONCENTRATE DE ACIZI ȘI BAZE TARI

Valorile *p*H-ului operațional măsurate cu celula (51), etalonată cu un tampon standard primar, sînt eronate în cazul unor medii puternic acide sau bazice. Erorile provin atît de la electrodul de sticlă cît și de la potențialul rezidual de joncțiune ce are valori mari în afara limitelor pe *p*H 2,5—11,5. Abaterile electrodului de sticlă în astfel de medii se datoresc mai ales modificării activității apei, dar și prezenței unor ioni pozitivi (alcalini) sau negativi (halogeni) ce pot participa la fenomenele de electrod (v. 3.1.2.3). În figura 5.8 sînt ilustrate erorile cîtorva tipuri de electrozi într-un domeniu larg de *p*H. Se observă că domeniul în care se obțin indicații corecte începe cam de la *p*H=1 și se sfîrșește la un *p*H ce variază după tipul de electrod, între 9 și 13. La capetele scării, valorile date de electrozii de sticlă sînt dependente de timp din cauza variației potențialului de asimetrie. În medii puternic acide, datorită așa-numitei erori negative a electrodului de sticlă, valorile de *p*H măsurate sînt mai mari decît cele reale. În tabela 5.8 se dau valorile erorilor negative pentru electrodul de sticlă Corning 015 în diferite soluții concentrate de acizi, după R. G. Goldman și D. Hubbard [42].

Erorile negative ale electrozilor de sticlă apar mai ales datorită micșorării activității apei în soluțiile concentrate de acizi [43]. Uneori, la eroare contribuie și adsorbția unor ioni negativi (halogeni) pe suprafața sticlei electrodului [44]. Corecția rezultatelor se poate face cu ecuația (185) (v. 3.1.2.3) dar măsurările trebuie făcute cu atenție, deoarece au loc fluctuații ale potențialului de asimetrie.

În soluții alcaline, eroarea făcută de electrodul de sticlă este pozitivă, ceea ce duce la măsurarea unei valori a *p*H-ului mai mică decît cea reală. Prezența în soluție a unei cantități mici de ioni de hidrogen și a unei canti-

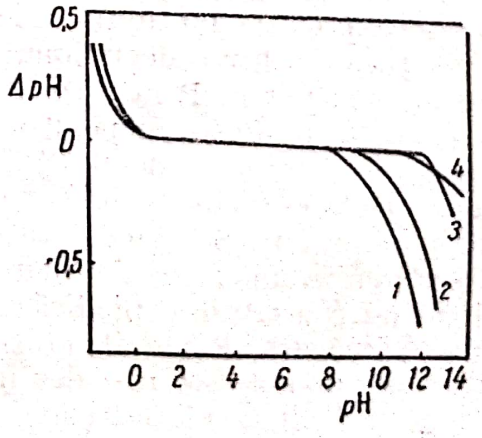


Fig. 5.8 Corecțiile Δ *p*H pentru cîțiva electrozi de sticlă în soluții acide și alcaline la 25°C;
1 — Corning 0,15; 2 — Beckman G. R.; 3 — Leeds, Northrup; 4 — Beckman E.

tăţi mult mai mari de ioni ai metalelor alcaline face ca aceştia din urmă să participe şi ei la reacţia de schimb ionic de pe suprafaţa electrodului. Electrodul de sticlă capătă astfel o funcţiune mixtă de indicator al ionului de hidrogen şi al ionului alcalin.

După B. P. N i c o l s k y [45], schimbarea de potenţial a membranei de sticlă cauzată de echilibrul de schimb ionic [v. ec. (178) din 3.1.2.3] poate fi redată prin ecuaţia:

$$\Delta\varepsilon = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{K a_{Na^+} + a_{H^+}}{a_{H^+}}, \tag{57}$$

În care K este constanta de echilibru a reacţiei de schimb.

Aplicînd statistica cuantică, M. D o l e [46] găseşte altă relaţie pentru eroarea alcalină:

$$\Delta\varepsilon = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{C_{H^+} + C_{Na^+} e^{(Q_{Na^+} - Q_{H^+})/RT}}{C_{H^+}}. \tag{58}$$

În ecuaţia (58) Q este diferenţa dintre starea energetică a ionului de sodiu sau hidrogen în soluţie şi în sticlă la cel mai jos nivel cuantic. Ambele ecuaţii (57) şi (58) au fost verificate practic dar ele sînt mai utile în domeniul în care la reacţia de schimb participă mai mult ionii alcalini, deci la pH-uri mari şi concentraţie mare în ioni alcalini. Pentru domeniul de bazicitate mijlocie K. S c h w a b e şi H. D a h m s [47] găsesc o altă ecuaţie pentru eroarea alcalină:

$$\Delta p\mathrm{H} + n \lg (1 - 10^{-\Delta p\mathrm{H}}) = p\mathrm{H} + \lg a_{Na^+} + \lg K. \tag{59}$$

În ecuaţia (59), ΔpH este eroarea alcalină exprimată în unităţi de pH, n este raportul activităţilor ionilor de hidrogen şi sodiu în faza sticloasă, iar K este constanta echilibrului de schimb ionic.

Avînd la bază o reacţie de schimb ionic, este de aşteptat ca valorile erorilor alcaline să depindă de caracteristicile sticlei şi de natura ionilor aflaţi în soluţie. În procesul de umflare a sticlei de electrod, atunci cînd este condiţionată în apă, o parte din ionii alcalini din sticlă trec în soluţie, fiind înlocuiţi de moleculele de apă. Dacă se imersează apoi electrodul într-o soluţie bazică ce conţine o cantitate mare de ioni alcalini, are loc procesul invers, de trecere a ionilor alcalini în sticlă. Evident, în pătrunderea în golurile sticlei sînt avantajaţi ionii cu volum mai mic (de exemplu Li^+); aceasta este explicaţia faptului că ionul de Li^+ participă de 1,5 ori mai uşor la reacţia de schimb decît ionul de Na^+, pe cînd ionul de K^+ participă de 5 ori mai puţin. Pentru construirea de electrozi de sticlă cu eroare alcalină mică, se folosesc compoziţii în care intră mai ales litiul, deoarece are o rază ionică mai mică decît alţi ioni alcalini. În tabela 5.9 sînt arătate corecţiile ce trebuie făcute valorilor de pH măsurate cu electrozi de sticlă de diferite compoziţii. Se observă că cele mai mici corecţii trebuie aplicate la electrozii cu compoziţie de litiu. Rezistenţa mai mare a sticlelor ce conţin litiu nu constituie o piedică, datorită perfecţionării instrumentelor electronice de măsură. Referirile erorilor alcaline au fost făcute la ionul de sodiu, deoarece acesta este mai des întîlnit în soluţie şi dă o eroare pozitivă mai mare decît a celorlalţi ioni alcalini comuni.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 5.9

Corecţiile alcaline pentru cîţiva electrozi de sticlă comerciali la 25°C

Denumirea	Compoziţia	Rezistenţa MΩ	Corecţia (în unit. pH ce trebuie adăugate	
			0,1 *m* NaOH	1 *m* NaOH
Beckman E 2	Li_2O, BaO, SiO_2	375	0,03	0,17
Corning 015	Na_2O, CaO, SiO_2	90	1,0	2,5
Cambridge Alki	Li_2O, BaO, SiO_2	560	0,05	0,25
Cambridge Standard	Na_2O, CaO, SiO_2	87	0,7	2,1
Metrohm M	Li_2O, BaO, SiO_2	500	0,08	0,25
Electronic Instruments G.H.S.	Li_2O, Cs_2O, SiO_2	200	0,03	0,16

Spre deosebire de eroarea negativă care apare în mediul acid, eroarea alcalină este puternic influenţată de variaţia temperaturii. Eroarea pozitivă în mediul alcalin creşte rapid cu temperatura, astfel că la 50°C apar erori şi la pH=8, iar la 60°C chiar la pH=5. [46], [48] (v. 3.1.2.3).

În medii puternic bazice sau acide potenţialul rezidual de joncţiune are valori mari, ceea ce duce la obţinerea unor pH-uri diferite de valorile reale. Creşterea potenţialului rezidual de joncţiune se datorează faptului că potenţialul ε_{jx} la joncţiunea *soluţiei de acid sau bază tare*||KCl (*sat*) *apă* creşte o dată cu concentraţia de acid sau bază. În tabela 5.10 sînt trecute potenţialele de joncţiune lichidă pentru cîteva soluţii de acizi şi baze tari. Valorile ΔpH s-au calculat din diferenţa $\varepsilon_{jx}-\varepsilon_{js}$, considerînd că etalonarea s-a făcut o soluţie tampon etalon de KH ftalat 0,05 *m* pentru care ε_{js}=2,6 mV. T. Mussini şi colaboratorii [49] au studiat dependenţa valorilor potenţialului ε_{jx} în funcţie de molaritatea soluţiei de clorură de potasiu. Reprezentarea grafică a valorilor obţinute (v. fig. 5.9) arată că şi în cazul soluţiilor concentrate de acizi, joncţiunea cea mai potrivită se dovedeşte a fi tot cea cu soluţia de KCl saturată în apă. Valorile mari ale corecţiilor de pH, atît pentru eroarea acidă sau alcalină a electrodului de sticlă, cît şi pentru potenţialul rezidual de joncţiune (v. tabelele 5.8—5.10) arată că ele nu pot fi neglijate dacă se fac măsurări în afara limitelor de pH 1—9. Valorile de pH obţinute cu o celulă ai cărei electrozi au fost etalonaţi cu un standard primar, trebuie corectate pentru a afla valorile reale. Desigur, dacă etalonarea electrozilor s-ar face cu soluţii etalon în medii puternic acide sau bazice, valorile reale ale pH-ului ar putea fi citite direct pentru mediile de constituţie apropiate cu a soluţiei standard. În acest sens, un exemplu îl constituie standardele secundare de tetraoxalat de potasiu (cu pH(S)=2) şi hidroxid de calciu saturat (cu pH(S)=13) care se utilizează la etalonarea electrozilor pentru a face citiri directe la soluţii cu pH-uri la limitele scării de pH. Totuşi, rezolvarea este limitată la concentraţii mici de acid şi bază, în celelalte situaţii fiind necesară aplicarea corecţiilor respective.

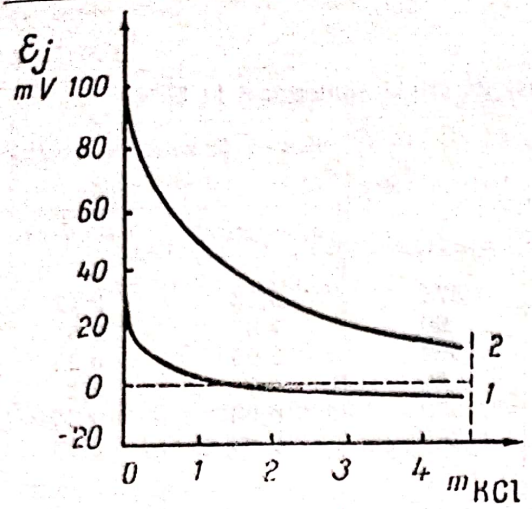


Fig. 5.9 Potențialele de joncțiune lichidă la joncțiunea H_2SO_4||KCl în funcție de concentrația KCl la 20°C:
1 — H_2SO_4 0,1 *m*; *2* — H_2SO_4 9,5 *m*.

Tabela 5.10

Potențialele de joncțiune și corecțiile ce trebuie aplicate valorilor *p*H măsurate în soluțiile cîtorva electroliți tari la 25°C

Soluția X	ε_{jx}	Δ *p*H
HBr 5,55 *m*	12,5	0,28
HBr 3,7 *m*	10,5	0,17
HBr 2,77 *m*	4,2	0,07
HBr 1,85 *m*	0,4	0,007
H_2SO_4 9,5 *m*	11,2	0,19
HCl 1 *m*	14,1	0,24
HCl 0,1 *m*	4,6	0,07
KOH 1 *m*	−6,9	−0,11
NaOH 1 *m*	−8,6	−0,145

5.3.2. MĂSURAREA *p*H-ULUI ÎN SOLUȚII RELATIV CONCENTRATE DE SĂRURI

În multe din studiile privind echilibrele din soluție este necesară o valoare ridicată și constantă a tăriei ionice a soluției. Prezența unei cantități mari de săruri neutre adăugate în acest scop schimbă întrucîtva atît activitatea ionului de hidrogen indicată de electrodul de sticlă, cît și potențialul de joncțiune lichidă. Influența sărurilor neutre asupra electrodului de sticlă la *p*H-uri acide are loc prin modificarea activității apei, iar corecția poate fi calculată în mod similar cu cea pentru eroarea negativă.

În domeniul bazic, ionii metalelor alcaline participă și ei la reacția de schimb ionic, cu atît mai mult cu cît concentrația lor este mai mare. Eroarea este pozitivă, similară cu cea în medii puternic bazice, dar cu diferența că poate avea loc și la valori mai mici ale *p*H-ului. În tabela 5.11 se dau corecțiile ce trebuie făcute indicațiilor date de diferiți electrozi pentru soluții de concentrație 1 *m* și 2 *m* în ioni de sodiu, la *p*H-uri cuprinse între 10 și 13,5. Deși ionul Li^+ ar da erori mai mari, referirile au fost făcute la ionul Na^+, deoarece acesta este mai des întîlnit în soluție. De remarcat că și alți ioni, ca de exemplu Ag^+, pot da o eroare [50], fapt ce introduce o anumită incertitudine privind lucrările în care s-au folosit electrozi de sticlă pentru a obține curba de formare a aminelor de argint.

S-a stabilit într-o serie de studii [51], [52], [53] că pentru o joncțiune salină cu o soluție de KCl saturată, potențialul de joncțiune prezintă valori apropiate pentru medii cu aceeași conductibilitate, dacă aciditatea sau alcalinitatea nu este prea mare. Cînd joncțiunea are loc între KCl saturată în apă și un electrolit uni-univalent cu un ion comun (K^+ sau Cl^-), potențialul de joncțiune poate fi calculat cu relația:

$$\varepsilon_j = -\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{\Lambda_1}{\Lambda_2}, \qquad (60)$$

Tabela 5.11

Corecţiile de sodiu pentru cîţiva electrozi de sticlă comerciali, la 25°C

Electrodul / conc. Na+ / *p*H	*Beckman E 2*		*Radiometer C*		*Cambridge Alki*	
	1 *m*	2 *m*	1 *m*	2 *m*	1 *m*	2 *m*
10	—	—	0,05	0,08	—	—
10,5	—	—	0,08	0,13	—	—
11	—	—	0,14	0,20	—	—
11,5	0,02	0,02	0,22	0,31	—	—
12	0,03	0,04	0,35	0,50	—	0,02
12,5	0,05	0,08	0,50	—	0,02	0,06
13	0,10	0,15	—	—	0,08	0,12
13,5	0,18	0,27	—	—	0,18	0,18

în care Λ_1 şi Λ_2 sînt conductibilităţile echivalente ale celor doi electroliţi [54].

Rezultă că pentru a avea un potenţial rezidual de joncţiune mic, este necesar să se facă etalonarea electrozilor cu o soluţie tampon a cărei conductibilitate să fie apropiată de cea a mediului al cărui *p*H trebuie măsurat. Practic, se măsoară conductibilitatea mediului şi *p*H-ul aproximativ, apoi cu unul din tampoanele din anexa 5.3 de conductibilitate şi *p*H apropiat se face etalonarea electrozilor, astfel că la măsurarea ulterioară se obţine un *p*H exact. Etalonarea electrodului de calomel care include joncţiunea se poate face şi în alt mod [52], pe baza măsurărilor conductibilităţii. Este cunoscut faptul că datorită joncţiunii incluse potenţialul electrodului de calomel variază între 0,2440 şi 0,2406 V la 25°C. Pentru a putea utiliza un astfel de electrod ca electrod de referinţă cu suficientă precizie, se poate face o etalonare a sa. În acest scop, se măsoară potenţialul de electrod faţă de un electrod de argint-clorură de argint într-o soluţie de KCl pură. Repetînd operaţia pentru mai multe concentraţii de KCl, pentru care se cunosc conductibilităţile specifice, poate fi trasată curba de etalonare (v.fig. 5.10). Pentru a afla valoarea reală a potenţialului electrodului de calomel cu joncţiunea inclusă, într-un anumit mediu, este sufcientă o determinare a conductibilităţii acelui mediu şi o interpolare pe curba din figura 5.10. Procedeul este limitat la *p*H-uri mijlocii şi nu este absolut riguros, dar în felul acesta valorile experimentale obţinute sînt mult îmbunătăţite.

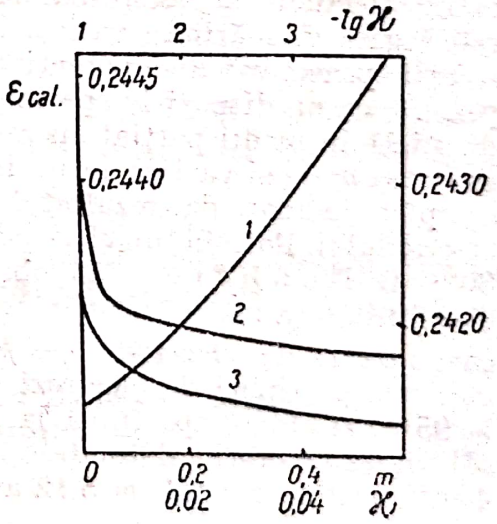


Fig. 5.10. Dependenţa potenţialului standard al electrodului de calomel cu joncţiunea inclusă, de concentraţia *m* şi conductibilitatea ϰ a soluţiei de KCl cu care se face etalonarea:

$1-\left(\varepsilon^0_{cal.}+\varepsilon_j\right)$ —— lgϰ; $2-\left(\varepsilon^0_{cal.}+\varepsilon_j\right)$ —— *m*; $3-\left(\varepsilon^0_{cal.}+\varepsilon_j\right)$ —— ϰ.

5.3.3. MĂSURAREA pH*-ULUI IN MEDII PARTIAL APOASE ŞI NEAPOASE

Valorile pH* măsurate în alte medii decît apa, cu o celulă de tip (51) etalonată cu un standard apos, sînt eronate atît datorită variaţiei potenţialului electrodului de sticlă cît şi potenţialului rezidual de joncţiune. Abaterile electrodului de sticlă în medii parţial apoase se datoresc modificării activităţii apei şi pot fi, în principiu, calculate cu ecuaţia (185) (v. 3.1.2.3).

La utilizarea electrozilor de sticlă în medii ce conţin mai mult de 5—10% apă se observă o reproductivitate satisfăcătoare. Pentru a se face citiri imediate, electrodul condiţionat iniţial în apă se ţine un timp în solventul parţial apos, după care se pot face măsurări rapide în medii de compoziţia respectivă. În cazul unei utilizări fără condiţionare în solventul parţial apos, potenţialul electrodului se stabilizează în timp şi este necesar să se verifice măsurarea pînă cînd indicaţiile sînt constante. O dată cu creşterea procentului de solvent neapos se micşorează şi porţiunea liniară a curbei pH — t.e.m.a electrodului de sticlă. Astfel, în 40% alcool, panta teoretică este limitată între pH* 3 şi 9,5, iar la 50—70% alcool apar deviaţii chiar la pH*=6. După o utilizare mai îndelungată în solventul parţial apos poate fi necesară o nouă recondiţionare în apă.

În medii neapoase, erorile negative date de electrodul de sticlă cresc, creşte şi rezistenţa electrică a mediului, iar reproductibilitatea scade. Pentru a face măsurări în solvenţii neapoşi, electrodul condiţionat în apă se imersează în mediul neapos şi se consideră prima indicaţie. Reproductibilitatea măsurărilor efectuate cu electrolizii de sticlă în medii parţial apoase şi neapoase, este legată de mărimea variaţiei potenţialului de asimetrie (v. 3.1.2.3). În soluţii apoase, valoarea potenţialului de asimetrie este mică şi poate fi compensată cu un dispozitiv special al pH-metrului. La utilizarea electrodului de sticlă în medii parţial apoase însă, valoarea potenţialului de asimetrie este mai mare şi variază între limite largi. Cauzele acestui fenomen nu sînt complet elucidate dar rezultatul este o mică reproductibilitate a indicaţiilor electrodului. Folosind un electrod de sticlă cu soluţie internă de metanol-apă 60%, G. D o u h é r e t [55] observă un răspuns prompt, o mai bună reproductibilitate a măsurărilor în acest solvent şi chiar o lărgire a limitelor în care funcţia de electrod $\varepsilon^{0}_{st.} - p$H* este liniară. Din studiul comportării mai multor tipuri de electrozi de sticlă în amestecuri metanol-apă (pînă la 95%) şi etanol-apă (pînă la 72%), C. L. D e L i g n y şi colaboratorii [41] arată că erorile datorate comportării electrodului de sticlă nu depăşesc 4 mV. Datele din tabela 5.12 arată că erorile negative ale electrodului de sticlă (mărimea $\varepsilon^{0*}_{st.} - \varepsilon^{0}_{st.}$) sînt mai mici decît cele datorate potenţialului rezidual de joncţiune. La rezultate similare ajunge şi K. S c h w a b e [35] pentru o serie de amestecuri ale metanolului, isopropanolului, acetonei şi dioxanului cu apa.

Valorile pH* măsurate în medii parţial-apoase cu electrozii celulei (51) etalonaţi cu un standard apos sînt afectate mult de valorile potenţialului rezidual de joncţiune. Totuşi, deoarece în anumite limite de pH* şi tărie ionică potenţialul rezidual de joncţiune are aceeaşi valoare pentru un anumit

Tabela 5.12

Valorile $\varepsilon^*_{js}-\varepsilon_{js}$, $\varepsilon^{0*}_{st.}-\varepsilon^{0}_{st.}$ şi Δ pH în amestecuri metanol-apă şi etanol-apă la 25°C

Solventul	% alcool	$\varepsilon^*_{js}-\varepsilon^*_{js}$ mV	$\varepsilon^{0*}_{st}-\varepsilon^{0}_{st.}$ mV	Corecţia (unităţi pH)
Metanol-apă	43,3	4,2	−2,2	0,11
	64,0	9,1	−3,8	0,22
	94,29	−52,6	−1,9	−0,86
Etanol-apă	30	3,8	−2,5	0,11
	50	13,9	−3,2	0,29
	71,89	16,7	−2,9	0,33

mediu, se procedează la determinarea mărimii $\varepsilon^*_{js}-\varepsilon_{js}$ cu care se calculează corecţia ce trebuie făcută pentru a găsi pH*-ul real. Aşa cum era de aşteptat, identitatea dintre valoarea diferenţei $\varepsilon^*_{js}-\varepsilon_{js}$ stabilită pentru un anumit mediu în general şi diferenţa $\varepsilon^*_{jx}-\varepsilon_{js}$ pentru o soluţie oarecare în solventul respectiv, se realizează în limite de pH* mai înguste ca în apă. În general, domeniul de pH* şi al tăriei ionice în care potenţialul rezidual de joncţiune este constant, este cu atît mai îngust cu cît creşte conţinutul în solvent neapos al amestecului. Corelaţia dintre valoarea paH* în solventul parţial apos şi valoarea pH în apă este făcută de ecuaţia:

$$pa\mathrm{H}^* = \lg\left(m_{\mathrm{H}^+}{}_s\gamma_{\mathrm{H}^+}\right) = p\mathrm{H} - \bar{\varepsilon}_j + \lg {}_m\gamma^*_{\mathrm{H}^+} \qquad (61)$$

Valoarea diferenţei $\bar{\varepsilon}_j - \lg {}_m\gamma^*_{\mathrm{H}^+}$ este constantă pentru fiecare mediu şi a fost determinată pentru o serie de amestecuri alcool-apă (v. tabela 5.13). Se observă că pînă la 80% alcool valorile sînt mici, deoarece mărimile $\bar{\varepsilon}_j$ şi $\lg {}_m\gamma^*_{\mathrm{H}^+}$ se compensează reciproc.

Obţinerea valorilor paH* pentru mediile parţial apoase se face corectînd pH*-urile citate la pH-metrul etalonat cu standarde apoase. Pentru corecţie se folosesc atît valorile ΔpH (v. tabela 5.13), cît şi cele pentru electrodul

Tabelul 5.13

Valorile $\Delta p\mathrm{H} = \bar{\varepsilon}_j - \lg {}_m\gamma^*_{\mathrm{H}^+}$ în diferite amestecuri alcool-apă la 25°C, exprimate în unităţi de pH

Solventul %	20	30	35	50	65	71,89	80	90	100	Bibliografie
Metanol-apă	0,01	—	0,05	0,13	0,15	—	−0,06	−0,51	−2,34	[38]
	0,01	—	0,06	0,13	0,14	—	—	—	—	[24]
Etanol-apă	−0,03	—	0,07	0,17	0,19	—	0,11	−0,40	−2,36	[39]
	0,02	—	0,10	0,21	0,24	—	0,11	−0,40	−2,91	[24]
	—	0,07	—	0,23	—	0,29	—	—	−2,77	[38]

de sticlă (v. tabela 5.12). Totuşi acest procedeu este mai puţin precis decît acela de a etalona electrozii *p*H-metrului cu un standard în amestecul parţial apos respectiv (v. anexele 5.4, 5.5 şi 5.6) şi de a citi apoi direct mărimile *pa*H*.

5.4. METODE COLORIMETRICE

Metodele optice de măsură a acidităţii se bazează pe proprietatea unor substanţe numite indicatori acido-bazici, de a-şi schimba coloraţia atunci cînd variază activitatea ionilor de hidrogen din soluţie.

După I. M. K o l t h o f f [56], indicatorii acido-bazici sînt acizi sau baze slabe ale căror forme ionogenice (acidă sau bazică) posedă constituţii şi culori diferite de cele ale compuşilor normali sau pseudonormali. Înlocuirea treptată a protonilor din forma ionică sau nedisociată a moleculelor indicatorului produce o schimbare progresivă a absorbţiei optice caracteristice soluţiei, adică a tonului culorii. Măsurările de *p*H cu indicatori se bazează pe presupunerea că două soluţii cu concentraţii egale de indicator au acelaşi *p*H cînd coloraţiile lor sînt identice. Aşa cum se va arăta, această presupunere nu este valabilă totdeauna.

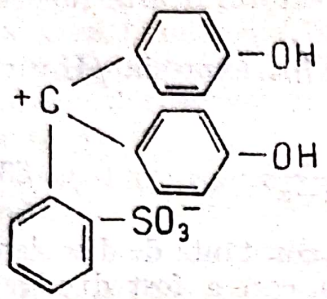
În condiţii optime, măsurările colorimetrice de *p*H cu ajutorul indicatorilor de culoare duc la rezultate tot atît de precise ca şi metodele electrometrice. Totuşi, deoarece electrodul de hidrogen este standardul fundamental la care se referă valorile *p*H, iar constantele de disociere ale nultor indicatori acido-bazici depind de standardele electrometrice, colorimetria cu indicator trebuie privită ca un mijloc secundar de determinare a valorilor *p*H-ului. Mai mult, pentru măsurări se folosesc soluţii standard ca cele date în anexele 5.1—5.6, ale căror valori *pa*H au fost determinate electrometric. Cu toate acestea, *p*H-ul a fost adesea măsurat colorimetric, dată fiind rapiditatea şi reproductibilitatea măsurărilor, adaptabilitatea la aparatură automată etc. În plus, multe studii asupra efectului solvenţilor şi a interacţiilor acid-bază au fost făcute cu ajutorul indicatorilor.

5.4.1. GENERALITĂŢI

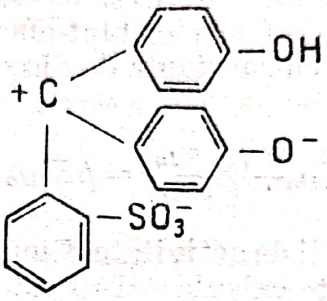
Examinarea detailată a comportării şi constituţiei indicatorilor arată că schimbul structural ce produce variaţia culorii este adesea complex. În urma a numeroase studii experimentale W. O s t w a l d [57] ajunge la concluzia că indicatorii sînt acizi sau baze slabe, care prin disociere formează anioni sau cationi ce au altă culoare decît molecula nedisociată. Teoria ionică a lui Ostwald nu poate da însă explicaţii unor fenomene ca schimbarea lentă a culorii unor indicatori sau intensitatea neobişnuită a coloraţiei altora. A. H a n t z s c h [58] consideră că schimbarea culorii indicatorilor se datorează modificărilor ce au loc în structura lor moleculară (teoria cromoforică).

Scanned with OKEN Scanner

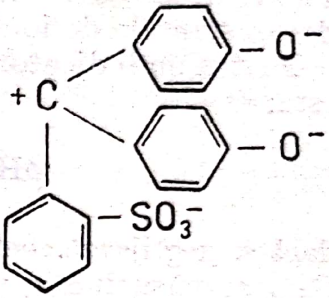
Cu toate că s-au efectuat multe studii privind cauzele schimbării culorii indicatorilor, nu s-a găsit o teorie unitară care să explice toate fenomenele. De cele mai multe ori, se apelează la ambele teorii, cromoforă şi ionică, pentru a examina atît modificarea structurii moleculelor indicatorului, cît şi disocierea lor. Astfel, luînd ca exemplu indicatorul roşu de fenol din clasa sulfonftaleinelor, moleculei sale îi pot fi atribuite următoarele structuri:



I. forma oranj $A^{\pm}$ (mediu puternic acid)



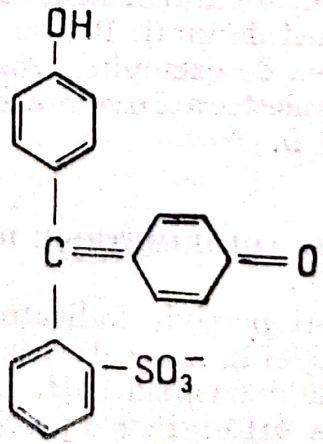
II. forma galbenă $A^{\pm}$ (mediu acid)



III. forma roşie $B^{\pm}$ (mediu alcalin)

Formele *I*, *II* şi *III* se pot scrie ca ioni hibrizi, care conţin atît sarcini pozitive cît şi negative. Modificarea culorii în medii puternic acide este rezultatul transformării ionului hibrid $A^{\pm -}$ (forma *II*) în alt ion hibrid, $A^{\pm}$ (forma *I*) colorat în oranj.

În mediu alcalin, schimbarea culorii se datorează disocierii ultimei grupe fenolice care are ca rezultat formarea unui ion hibrid $B^{\pm -}$ (forma *III*) cu două sarcini negative externe [59], [60]. În molecula indicatorului perechile de electroni ai auxocromilor (—Ö —H) sînt conjugate cu electronii π ai nucleului aromatic la fel ca în molecula fenolului. Prin disocierea primei grupe —OH (forma *II*) conjugarea se accentuează, iar legătura dintre atomul de oxigen şi nucleul aromatic capătă caracter de dublă legătură. Nucleul aromat a cărui grupă —OH este disociată devine o sursă de electroni pentru atomul central de carbon, astfel că forma *II* poate fi scrisă cu structură chinoidică



Deşi schimbările structurale sînt complexe şi adesea neelucidate, echilibrul formelor colorate poate fi exprimat simplu:

$$\text{H } In \text{ (forma } I) \rightleftharpoons In \text{ (forma } II \text{ colorată diferit)} + H^+, \qquad (62)$$

în care In reprezintă molecula indicatorului.

Cerinţele impuse de teoria ionică a lui Ostwald sînt formal îndeplinite astfel, deoarece constanta totală de disociere a indicatorului este funcţie de constantele de ionizare ale formelor tautomere.

Pentru un indicator acid, cu constanta de disociere K'_{HIn}, expresia pH-ului este:

$$pH = pK'_{HIn} + \lg \frac{m_{In}}{m_{HIn}} = pK'_{HIn} + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}, \qquad (63)$$

dacă se neglijează coeficienţii de activitate. Cunoscînd constanta de disociere K'_{HIn} şi măsurînd α, se poate calcula pH-ul soluţiei în care a fost dizolvat indicatorul.

Modificarea culorii indicatorului are loc gradat, într-un interval de pH. Intervalul de pH în care se observă experimental schimbarea de culoare a unui indicator se numeşte domeniul de viraj sau interval de tranziţie. Culoarea soluţiei depinde de valorile raportului $\frac{m_{In}}{m_{HIn}}$ care variază după cantităţile de formă disociată şi nedisociată. Practic, domeniul de viraj este determinat de posibilitatea ochiului sau aparatului de a detecta o formă colorată în prezenţa celeilalte. Ochiul omenesc poate aprecia cel mult 10% dintr-o formă în prezenţa celeilalte Deci, valorile limită detectabile ale raportului $\frac{\alpha}{1-\alpha}$ sînt de 0,1 şi 10, iar domeniul de viraj corespunzător exprimat în unităţi de pH între $pK'_{HIn}-1$ şi $pK'_{HIn}+1$. Simetria nu este perfectă în jurul valorii pK'_{HIn}, datorită diferenţelor ce există între intensităţile culorii formelor indicatorului.

În anexa 5.8 este dată lista indicatorilor recomandaţi, împreună cu caracteristicile lor principale. Cu ajutorul acestor indicatori ale căror domenii de viraj acoperă toată scara de pH în soluţie apoasă, se pot face determinările colorimetrice respective. Pentru titrările acid-bază sînt mai utili indicatorii cu un domeniu cît mai îngust de viraj. Pentru aceasta, se face un amestec a doi indicatori potriviţi, ca de exemplu o soluţie de 1% fenolftaleină şi 0,2% verde de metil. Acest amestec are o coloraţie albastru deschis la pH 8,8 şi devine roşu-violet la pH 9.

5.4.2. TEHNICA MĂSURĂRILOR COLORIMETRICE DE pH

Pentru alegerea celui mai potrivit indicator este necesară cunoaşterea pH-ului aproximativ al soluţiei în cauză. În acest scop se poate utiliza hîrtie indicator ce acoperă diferite domenii de pH. În general, hîrtiile indicator comerciale permit obţinerea pH-ului cu o precizie de $\pm 0{,}5$ unităţi. Proce-

deul comun este de a pune o picătură din soluţia necunoscută pe o fîşie de hîrtie indicator şi de a compara culoarea produsă cu culorile de pe fişa hîrtiei indicator respective. Indicatorul se alege astfel ca să aibă valoarea pK_{HIn} apropiată de cea a pH-ului soluţiei. Pentru a se încerca dacă este bine ales, se pune o picătură din soluţia de indicator într-o mică porţiune din soluţia de analizat şi se urmăreşte dacă se obţine o coloraţie intermediară, cuprinsă în intervalul de viraj. Pentru măsurări precise, se recomandă alegerea unor indicatori cu domenii înguste de viraj, ale căror coloraţii variază mult cu pH-ul (v. anexa 5.8 . I. M. K o l t h o f f recomandă utilizarea a doi indicatori diferiţi pentru cazul cînd trebuie determinat cu precizie pH-ul.

Sînt două tipuri de metode colorimetrice de determinare a pH-ului cu indicatori:

a) metode ce folosesc soluţii tampon etalon;

b) metode colorimetrice fără soluţii tampon etalon.

a) Metoda colorimetrică de determinare a pH-ului cu soluţie tampon etalon se bazează pe compararea culorii soluţiei în care s-a adăugat o cantitate mică de indicator, cu culoarea unei serii de soluţii tampon cu pH cunoscut, în care s-a adăugat aceeaşi cantitate de indicator. Pentru aceasta, se determină pH-ul aproximativ cu o hîrtie indicator şi se prepară o serie de soluţii tampon cu pH apropiat. Soluţiile tampon, în care s-au introdus cantităţi egale din indicator ales, se pun în eprubete de aceleaşi dimensiuni, obţinîndu-se astfel o gamă de culori. Apoi, se compară vizual culoarea soluţiei de analizat în care s-a introdus aceeaşi cantitate de indicator, cu culorile seriei de etalonare de pH cunoscut. Se ia drept valoare a pH-ului soluţiei necunoscute, pH-ul soluţiei tampon în care indicatorul prezintă aceeaşi culoare ca în soluţia de analizat. Cînd culoarea soluţiei de analizat este cuprinsă între culorile a două etaloane, se ia valoarea interpolată a pH-ului. Determinarea este îngreunată dacă soluţia de analizat este apolescentă sau colorată.

b) Metodele de determinare colorimetrică a pH-ului fără soluţie tampon se bazează pe determinarea experimentală a raportului $\frac{m_{In}}{m_{HIn}}$ al concentraţiilor indicatorului în forma disociată şi nedisociată. Valoarea constantei de disociere, K'_{HIn} se presupune cunoscută, astfel că pH-ul poate fi calculat cu relaţia (63). În cazul indicatorilor monocolori trebuie cunoscută cantitatea de indicator adăugată; dacă este un indicator bicolor, este mai important să se cunoască raportul concentraţiei formelor colorate decît concentraţia totală.

Concentraţia speciilor colorate din soluţie se determină pe baza legii lui Beer. Absorbţia optică, cînd sînt prezente două specii absorbante *1* şi *2*, este:

$$A_s = C_1 l e_1 + C_2 l e_2 \qquad (64)$$

Considerînd că c este concentraţia molară totală a indicatorului, atunci concentraţiile formelor acidă şi bazică sînt $(1-\alpha)\ c$ şi respectiv αc. Pentru

celule cu același drum optic l,

$$A_s=(1-\alpha)\ A_{s_1}+\alpha A_{s_2}, \tag{65}$$

în care A_{s_1} este absorbția optică a formei colorate *1*, A_{s_2} a formei colorate *2*, iar A_s a amestecului lor. Pentru a obține o precizie cît mai mare se alege o asemenea lungime de undă la care formele acidă *1* și bazică *2* să aibă absorbții cît mai diferite. După determinarea mărimilor A_{s_1} și A_{s_2} (la *p*H-uri acide și respectiv bazice) se măsoară absorbția optică A_s a soluției și se calculează $\alpha/1-\alpha$ cu relația:

$$\frac{\alpha}{1-\alpha}=\frac{A_s-A_{s_1}}{A_{s_2}-A_s}. \tag{66}$$

Măsurarea absorbțiilor optice în domeniul vizibil se face cu colorimetre vizuale sau cu celulă. Colorimetrul Duboscq se bazează pe faptul că două soluții cu concentrații diferite, de formă colorată, absorb în mod egal dacă lumina străbate drumuri optice diferite. Drumul optic respectiv l_1 și l_2 sînt invers proporționale cu concentrațiile $C_x=C_1\frac{l_1}{l_2}$.

Concentrația C_x se poate afla ușor cunoscînd concentrația C_1 și determinînd cu ajutorul aparatului raportul $\frac{l_1}{l_2}$. (29)

Măsurarea directă a raportului $\alpha/1-\alpha$ pentru indicatorii bicolori poate fi făcută utilizînd colorimetrul lui Gillespie sau cel al lui Thiel. În aceste instrumente, lumina transmisă prin soluția colorată preparată prin adaosul indicatorului la soluția necunoscută este comparată vizual cu lumina ce trece prin două porțiuni de soluție, dintre care una conține indicatorul în formă acidă (drum optic l_1), iar alta indicatorul în formă bazică (drum optic l_2). Concentrația totală a indicatorului și lungimea drumului optic sînt aceleași pentru soluția necunoscută și standardele de comparație, dar raportul l_2/l_1 poate fi variat. Pentru o anumită valoare a lui l_2/l_1, soluția necunoscută și standardul au colorații identice, indicînd astfel concentrații similare la absorbție ale formelor acidă și bazică. Schemele și principiile funcționării acestor aparate, precum și ale altora de acest tip sînt redate detailat într-o serie de lucrări de specialitate [33], [61], [62].

Precizia măsurărilor absorbției optice poate fi mărită prin utilizarea unui spectrofotometru.

Domeniul în care se pot face măsurări nu mai este limitat doar la vizibil, ci este extins și în ultraviolet. De asemenea, poate fi efectuat un studiu preliminar pentru a verifica validitatea legii lui Beer în cazul respectiv. În acest scop se trasează spectrele de absorbție ale soluției de indicator la diferite *p*H-uri, pe un domeniu spectral larg, cînd se obțin puncte isosbestice. Experimental, se constată o dependență între intensitatea de absorbție la lungimea de undă a benzii maxime λ_{max} și *p*H. După W. R. B r o d e [63], curba ce reprezintă variația intensității de absorbție în funcție de *p*H-ul soluției, poate constitui o bună curbă etalon pentru determinarea *p*H-ului. Practic, se adaugă cantități egale de indicator în soluția necunoscută și în soluții tampon de *p*H cunoscut și apoi se fac măsurările spectrofotometrice ale

Scanned with OKEN Scanner

absorbţiilor optice a λ_{max} (v. anexa 5.8). Introducerea soluţiei de indicator în soluţia de analizat nu influenţează pH-ul acesteia dacă ea are o oarecare capacitate de tamponare. În cazul mediilor netamponate şi mai ales pentru solvenţi puri, valorile pH-ului variază mult chiar la concentraţii de ordinul 10^{-5} m de indicator. Pentru a evita acest lucru, se utilizează o soluţie de indicator cu pH apropiat (eventual ajustat) de cel al soluţiei necunoscute. Erori apreciabile în măsurarea pH-ului cu indicatori se fac atunci cînd între moleculele indicatorului şi unele specii chimice existente în soluţie (de exemplu, ioni ai metalelor grele) au loc reacţii chimice. În mediile coloidale pot surveni erori importante datorită absorbţiei moleculelor indicatorului pe suprafaţa particulelor coloide. Aspectele discutate privind măsurarea colorimetrică a pH-ului cu indicatori se referă numai la soluţii apoase, diluate. Interpretarea valorilor de pH obţinute în situaţii în care au loc modificări ale tăriei ionice a soluţiei sau a compoziţiei solventului, necesită cîteva consideraţii suplimentare.

5.4.3. EFECTUL DE SARE

Formularea exactă a ecuaţiei (63), ţinînd seama de coeficienţii de activitate este:

$$paH = pK_{HIn} + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} + \lg \frac{\gamma_{In}}{\gamma_{HIn}}. \qquad (67)$$

Măsurarea instrumentală a absorbţiei optice arată dacă raportul concentraţiei celor două forme colorate HIn şi In este acelaşi în soluţia necunoscută ca şi în standardul de paH cunoscut. Identificarea celor două valori paH şi pH poate fi făcută numai dacă termenul ce conţine coeficienţii de activitate este acelaşi şi într-un caz şi în celălalt, dar acest lucru nu se cunoaşte. Valoarea raportului coeficienţilor de activitate depinde nu numai de tăria ionică, ci şi de tipul de sarcină al perechii conjugate acid-bază a formelor indicatorului. Utilizarea nejudicioasă a indicatorilor poate duce la erori mari de pH, sau la o diversitate de date a căror corelare este complicată [64].

Efectul sării asupra unui indicator, numit „eroarea de sare", poate fi determinată comparînd pH-ul dat de indicator pentru o serie de soluţii cu tării ionice diferite, cu valorile pH-ului determinat electrometric pentru soluţiile respective. În acest mod au fost determinate [65] erorile de sare pentru mulţi indicatori (v. anexa 5.9).

Alţi autori [66] introduc această corecţie în valoarea constantei K_{HIn}, căreia îi atribuie o valoare formală corespunzătoare unei anumite tării ionice. Practic, aceasta ar corespunde alegerii unor soluţii tampon de aceeaşi tărie ionică cu a soluţiei necunoscute, procedeu ce ar permite menţinerea aceleiaşi valori formale a constantei de disociere a indicatorului.

Pentru aprecierea erorii de sare la soluţii diluate poate fi aplicată într-o oarecare măsură şi ecuaţia lui Debye-Hückel. Apar însă impedimente serioase legate de faptul că tipul de sarcină al formelor indicatorului este adesea necunoscut, iar ionii sînt mari, astfel că parametrul dimensional al ionului

nu poate fi aprecia corect. De asemenea este de aşteptat ca repartiţia sarcinilor în vecinătatea ionilor mari de formă neregulată ai indicatorului să nu corespundă cu modelele simple cerute de premisele ecuaţiei Debye-Hückel. Mai mult, calcularea coeficientului de activitate la ionii hibrizi (ce constituie structura multora din formele indicatorilor) nu este încă elucidată.

N. Bjerrum [67] sugerează că sarcinile unui ion hibrid sînt adesea suficient de separate pentru a putea considera că acesta se comportă ca doi ioni independenţi. Această presupunere a fost verificată la metiloranj [68] şi sulfonftaleine [69]. În soluţii diluate ionul hibrid se comportă ca o moleculă nedisociată, dar la tării ionice mari sînt evidente două centre de sarcini contrare, fiecare din ele constituind un ion independent, dacă sînt la o distanţă suficient de mare.

Cînd se introduce un indicator acido-bazic într-o soluţie tampon formată dintr-un acid HA cu baza conjugată A, are loc echilibrul:

$$HIn + A \rightleftharpoons HA + In \tag{68}$$

Dacă se cunoaşte concentraţia m_{HA} şi m_A, măsurarea raportului $\alpha/1-\alpha$, permite calcularea constantei de echilibru aparente K' a ecuaţiei (68) exprimată prin

$$K' = K \frac{\gamma_A \gamma_{HIn}}{\gamma_{HA} \gamma_{In}} = \frac{m_{HA}}{m_A} \frac{\alpha}{1-\alpha}, \tag{69}$$

în care K este constanta termodinamică. Notînd cu Z_{In} şi Z_A numărul speciilor bazice In şi A, coeficientul de activitate al fiecărei specii de sarcină Z_i poate fi exprimat faţă de coeficientul mediu de activitate γ_1 al unui ion univalent:

$$\lg \gamma_i = Z_i^2 \lg \gamma_1 \tag{70}$$

în soluţii diluate. Combinarea ecuaţiei (69) cu (70) duce la:

$$pK' - pK = 2 (Z_A - Z_{In}) \lg \gamma_1 \tag{71}$$

Valoarea aparentă pK este constantă la tărie ionică mică dacă indicatorul şi substanţa tampon au acelaşi tip de sarcină. Cînd cele două substanţe au tipuri diferite de sarcină, valoarea pK variază, reprezentarea diferenţei $pK' - pK$ în funcţie de tăria ionică este o curbă. Studiul comportării metiloranjului în soluţie tampon triclor acetică [71] a pus în evidenţă caracterul hibrid al formei acide a indicatorului.

La tării ionice mici valorile pK' sînt constante dar la tării ionice mari, curba pK' — tărie ionică, are o pantă ce indică existenţa a două forme independente cu sarcini diferite.

În acest caz, ecuaţia (70) ia forma

$$\lg \gamma_{(hibrid)} = n \lg \gamma_1, \tag{72}$$

în care cu n s-a notat numărul de centre univalente independente.

Sensul în care valorile paH măsurate cu ajutorul indicatorilor sînt afectate de efectul sării, reiese din ecuaţia (67). Astfel, în cazul unui indicator acid

în formă de anion sau moleculă neîncărcată, adaosul de sare produce creşterea *p*aH-ului măsurat.

Adaosul de sare neutră influenţează însă şi celelalte echilibre din soluţie şi în special pe cel dintre indicator şi substanţa tampon. Pentru evaloarea cantitativă a efectului adaosului de sare la un sistem tampon (HA, A) ce conţine mici cantităţi de indicator (HIn, In) se logaritmează ecuaţia (69):

$$pK_{HA}+\lg\frac{m_A}{m_{HA}}+\lg\frac{\gamma_A}{\gamma_{HA}}=pK_{HIn}+\lg\frac{\alpha}{1-\alpha}+\lg\frac{\gamma_{In}}{\gamma_{HIn}} \tag{73}$$

Această ecuaţie, poate fi scrisă şi astfel:

$$p\mathrm{H}_{real}=p\mathrm{H}_{indicator}+\lg\frac{\gamma_{HIn}}{\gamma_{HIn}}. \tag{73'}$$

Variaţia Δ a *p*H-ului real la adaos de sare neutră este:

$$\Delta(p\mathrm{H}_{real})=\Delta\left(\lg\frac{\gamma_A}{\gamma_{HA}}\right)=-(2Z_A+1)\,\Delta\lg\gamma_1. \tag{74}$$

Deci,

$$\Delta(p\mathrm{H}_{indicator})=\Delta(p\mathrm{H}_{real})-\Delta\left(\lg\frac{\gamma_{In}}{\gamma_{HIn}}\right)=\Delta\left(\lg\frac{\gamma_A\,\gamma_{HIn}}{\gamma_{HA}\,\gamma_{In}}\right) \tag{75}$$

Dacă nu sînt prezenţi ioni hibrizi, ecuaţia (75) poate fi scrisă ţinînd cont de ecuaţia (70) astfel:

$$\Delta(p\mathrm{H}_{real})=2(Z_{In}-Z_A)\,\Delta(\lg\gamma_1). \tag{76}$$

Valoarea corecţiei de sare ce trebuie adăugată la *p*H-ul obţinut cu ajutorul indicatorului pentru a afla *p*H-ul real, poate fi calculată cu ecuaţia:

$$\textit{corecţia de sare}=(p\mathrm{H}_{real})-(p\mathrm{H}_{indicator})=\left[\lg\frac{\gamma_{In}}{\gamma_{HIn}}\right]_I-\left[\lg\frac{\gamma_{In}}{\gamma_{HIn}}\right]_{I_{referinţă}} \tag{77}$$

Deoarece $\lg\frac{\gamma_{In}}{\gamma_{HIn}}$ este în primă aproximaţie un multiplu de $\lg\gamma_1$, corecţia de sare se poate caracteriza printr-un indice i_s, numit indexul corecţiei pentru fiecare din indicatorii cu tip de sarcină cunoscut. Practic, pentru calculul corecţiei de sare se înlocuiesc valorile corespunzătoare ale lui i_s (v. anexa 5.9) şi $\lg\gamma_1$ (v. tab. 5.14) în ecuaţia:

$$\textit{corecţia de sare}=i_s[\lg(\gamma_1)_I-\lg(\gamma_1)_{I_{ref.}}] \tag{78}$$

Totuşi, comparaţia valorilor determinate experimental cu cele calculate din ecuaţia (78) a arătat că acestea din urmă au numai o semnificaţie calitativă [65].

Apare clar că noţiunile privind structura moleculelor indicatorilor şi comportarea lor în soluţie sînt departe de a fi complete. Înainte de a folosi valorile corecţiilor de sare date în literatură, trebuie stabilit dacă ele se

Tabela 5.14

Valorile lg γ_1 pentru soluții apoase de diferite tării ionice, la 25°C [70]

I	$-\lg \gamma_1$	I	$-\lg \gamma_1$	I	$-\lg \gamma_1$
0,01	0,0454	0,10	0,1127	0,25	0,1453
0,02	0,0612	0,12	0,1194	0,30	0,1508
0,03	0,0724	0,14	0,1251	0,35	0,1548
0,04	0,0811	0,16	0,1299	0,40	0,1579
0,05	0,0883	0,18	0,1241	0,45	0,1601
0,06	0,0944	0,20	0,1378	0,50	0,1615
0,08	0,1046				

datoresc efectului sării asupra echilibrului indicatorului sau dacă este inclus și efectul sării asupra *p*H-ului soluției tampon. Valorile determinate experimental din măsurări electrometrice includ ambele efecte, dar sînt valabile numai la cazul particular respectiv.

5.4.4. EFECTUL MEDIULUI

Variația compoziției solventului influențează echilibrul chimic mult mai mult decît o produce modificarea tărie ionice. Echilibrele acid-bază sînt sensibil influențate de schimbarea constantei dielectrice sau a bazicității mediului. Cu cît constanta dielectrică a solventului este mai mică, cu atît crește posibilitatea formării perechilor de ioni și a agregatelor mai mari.

În acești solvenți, între formele indicatorului și activitatea ionului de hidrogen nu este o relație tot atît de simplă ca în soluția apoasă. Într-un solvent aprotic de tipul benzenului, ionii liberi joacă probabil un rol neglijabil în interacțiile acizilor și bazelor, chiar dacă au loc schimbări ale culorii indicatorului. Totuși, în apă și în solvenți parțial apoși, cu constantă dielectrică relativ mare, variația culorii indicatorului indică un transfer de protoni. În acest proces, forma acidă a indicatorului pierde un proton în favoarea unei specii bazice, care poate fi chiar solventul protofilic. Similar, forma bazică a indicatorului este neutralizată parțial prin acceptarea unui proton de la speciile acide solvite sau chiar de la solventul protogenic.

Reacția poate fi scrisă:

$$HA + In \rightleftharpoons HIn^+ + A^- \qquad (79)$$

Cînd constanta dielectrică scade, echilibrul se va deplasa către forma bazică *In* a indicatorului, deoarece crește necesarul de energie cerut pentru separarea ionilor. Efectul este mai mic în cazul cînd un indicator acid este angajat într-o reacție formatoare de sare de tipul:

$$HA + In^- \rightleftharpoons HIn + A^- \qquad (80)$$

deoarece nu apar noi sarcini electrice.

Expresia echilibrului de transformare pentru un indicator aflat în alt mediu decît cel apos este similară cu ecuaţia (67)

$$-\lg(m_{H+}\cdot\gamma^*_{H+})=pK_{HIn}+\lg\frac{\alpha}{1-\alpha}+\lg\frac{\gamma^*_{In}}{\gamma^*_{HIn}}\,. \qquad (81)$$

În ecuaţia (81) mărimile cu asterisc se referă la mediul neapos sau parţial apos respectiv. Din ecuaţiile (21) şi (22) se observă că legătura între coeficientul de activitate în soluţie apoasă γ_{H^+} şi cel în mediul respectiv $\gamma^*_{H^+}$ este făcută de ${}_m\gamma^*_{H^+}$ coeficient numit efectul mediului pentru ionul de hidrogen.

Diferenţa între valorile pK_{HIn} referitoare la două stări standard diferite se poate exprima printr-un raport al coeficienţilor efectelor mediului, referitori la ionii ce iau parte la echilibru:

$$pK^*_{HIn}-pK_{HIn}=\lg\frac{m\gamma^*_{H^+}+m\gamma^*_{In}}{m\gamma^*_{HIn}}\,. \qquad (82)$$

Nu s-au determinat valorile exacte ale ${}_m\gamma^*_i$ pentru ionii singulari dar diferenţa $pK^*_{HIn}-pK_{HIn}$ este accesibilă experimental. Din figura 5.11 în care această diferenţă este reprezentată grafic în funcţie de procentul de alcool, se observă alura diferită a curbelor corespunzătoare mai multor indicatori. În cazul indicatorilor acizi (curbele *1*, *2*, ...) diferenţa $pK^*_{HIn}-pK_{HIn}$ creşte rapid cu conţinutul în alcool, pe cînd la indicatorii bazici (curbele *1'*, *2'*, ...) valorile diferenţei descresc sau trec printr-un minim.

Calitativ, această variaţie putea fi prevăzută şi pe baza ecuaţiei (81): coeficienţii de activitate ai ionilor cresc cu adaosul de alcool, pe cînd cei ai speciilor neîncărcate descresc. Creşterea valorilor coeficienţilor de activi-

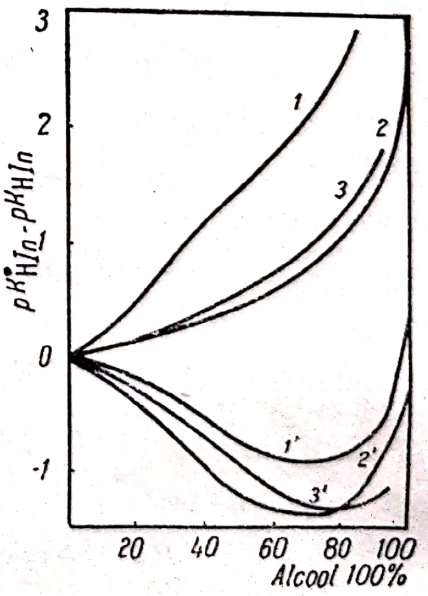


Fig. 5.11. Efectul variaţiei compoziţiei solventului asupra pK_{HIn} pentru cîţiva indicatori în amestecuri alcool-apă la 25°C:

1 — acid anisic în etanol-apă; *2* — 2,6 — dinitrofenol în metanol-apă; *3* — *p*-nitrofenol în metanol-apă; *1'* — *o*-cloranilină în metanol-apă; *2'* — *m*-nitroanilină în etanol-apă; *3'* — metiloranj în metanol-apă.

Scanned with OKEN Scanner

tate ai speciilor încărcate are loc o dată cu adaosul de alcool, cu toate că γ_i^* (care este mic în soluții diluate) descreşte [v. ec. (82)]. Deci, efectul mediului acoperă variațiile datorate efectului de sare.

Variația efectului mediului la indicatori, caracterizată cantitativ prin variația diferenței $pK^*_{HIn} - pK_{HIn}$ cu conținutul de solvent neapos, a permis în unele cazuri elucidarea structurii formelor indicatorilor.

Măsurarea colorimetrică a pH*-ului cu indicatori în medii neapoase sau parțial apoase, implică deci cunoașterea valorilor corecțiilor referitoare la efectul mediului pentru indicatorul folosit. Pînă acum există puține date privind constantele de disociere ale indicatorilor în diferiți solvenți, pe baza cărora să se poată evalua corecțiile respective. Fenomenul este complicat și prin influența pe care o are solventul asupra altor echilibre in soluție și, în ultima instanță, asupra activității ionului de hidrogen, Rezultă că folosirea unui indicator pentru care se cunoaște efectul mediului este legată de existența unor soluții tampon, cu paH* cunoscut, în mediul respectiv. Existența unui număr restrîns de astfel de soluții tampon și cunoașterea pentru puțini indicatori a efectului mediului, a făcut ca determinarea pH-ului prin această metodă să fie făcută mai des în soluții apoase.

5.4.5. FUNCȚII HAMMETT

Pentru a compara aciditatea diferitelor medii, L. P. H a m m e t t [72] introduce o nouă funcție de aciditate H_0, care corelează datele obținute din măsurările colorimetrice efectuate asupra soluțiilor de indicatori. Definită în termenii constantei de activitate K_{HIn^+} a unui indicator bazic neîncărcat In, funcția H_0 rezultă din:

$$pK_{HIn^+} = -\lg a_{H^+} \frac{m_{In}\gamma_{In}}{m_{HIn^+}\ \gamma_{HIn^+}} = H_0 - \lg \frac{m_{In}}{m_{HIn^+}}, \tag{83}$$

ca fiind

$$H_0 = pK_{HIn^+} \lg \frac{m_{In}}{m_{HIn^+}} = -\lg a_{H^+} - \lg \frac{\gamma_{In}}{\gamma_{HIn^+}}. \tag{84}$$

Indicele o al funcției H_0 arată faptul că este vorba de un indicator bazic neîncărcat. Funcția corespunzătoare unui indicator bazic încărcat este H_- și are o expresie similară:

$$H_- = pK_{HIn} + \lg \frac{m_{In^-}}{m_{HIn}} = -\lg a_{H^+} - \lg \frac{\gamma_{In^-}}{\gamma_{HIn}}. \tag{85}$$

Din ecuaţiile (84) şi (85) reiese că:

$$paH = H_0 + \lg \frac{\gamma_{In}}{\gamma_{HIn^+}} = H_- + \lg \frac{\gamma_{In^-}}{\gamma_{HIn}}. \qquad (86)$$

Această înseamnă că mărimea paH poate fi identificată cu funcţiile H_0 sau H_- numai dacă $\gamma_{In} = \gamma_{HIn^+}$ au respectiv $\gamma_{In^-} = \gamma_{HIn}$. Practic, această condiţie nu este îndeplinită perfect deşi coeficienţii de activitate ai formelor neutre In sau HIn sînt apropiaţi de unitate, din cauza coeficienţilor speciilor ionice HIn^+ şi In^- care sînt subunitari chiar la diluţii mari.

În mediile în care această aproximare poate fi făcută fără a introduce erori prea mari, determinarea colorimetrică a raportului $\frac{m_{In}}{m_{HIn^+}}$ sau $\frac{m_{In^-}}{m_{HIn}}$ permite calculul funcţiilor H_0 sau respectiv H_- (şi deci valoarea paH-ului), cu condiţia ca valorile constantelor de disociere K_{HIn^+} şi K_{HIn} să fie cunoscute.

Determinarea practică a funcţiilor H_0 şi H_- necesită o serie de indicatori capabili să acopere un domeniu larg de aciditǎţi, iar constantele de disociere pentru fiecare din ei să fie cunoscute. Constantele de disociere ale indicatorilor potriviţi se determină printr-o metodă de comparaţii succesive. Astfel, soluţia apoasă a unui indicator cu constanta cunoscută se compară colorimetric cu o soluţie mai acidă a unui indicator puţin mai slab bazic, cu constanta de disociere necunoscută. Repetarea procedeului pentru solvenţi mai acizi permite obţinerea constantelor de disociere ale unor indicatori bazici foarte slabi, potriviţi pentru acele medii. Diferenţa dintre două constante de aciditate ale celor doi indicatori ce se compară este:

$$(pK_{HIn^+})_1 - (pK_{HIn^+})_2 = \lg \left(\frac{m_{HIn^+}}{m_{In}}\right)_1 \left(\frac{m_{In}}{m_{HIn^+}}\right)_2 + \lg \left(\frac{\gamma_{HIn^+}}{\gamma_{In}}\right)_1 \left(\frac{\gamma_{In}}{\gamma_{HIn^+}}\right)_2. \qquad (87)$$

Dacă raportul coeficienţilor de activitate $\frac{\gamma_{HIn^+}}{\gamma_{In}}$ are aceeaşi valoare pentru toţi indicatorii bazici în mediul respectiv, ultimul termen al ecuaţiei (87) este nul. Această presupunere este totuşi nereală, deoarece ea este echivalentă cu a stabili că tăria relativă a indicatorilor de acelaşi tip este independentă de mediu. Totuşi, în soluţiile apoase de acid sulfuric, clorhidric, azotic şi percloric sau în acid formic anhidru, aceste cerinţe sînt îndeplinite satisfăcător [72], [73].

Valorile $pK^*_{HIn^+}$ determinate de L. P. Hammett [74] pentru o serie de indicatori în solvenţi, după procedeul menţionat mai sus, sînt date în tabela 5.15. Valorile funcţiilor Hammett, calculate pe baza acestor constante şi a măsurării colorimetrice a raportului concentraţiilor celor două forme, se apropie de paH numai la soluţii diluate, cînd raportul coeficienţilor de activitate tinde către unitate.

Pentru alte medii decît cele apoase, datorită efectului mediului, raportul coeficienților de activitate este mult diferit de unitate, astfel că funcțiile H_0 și H_ nu pot constitui măsura directă a activității ionului de hidrogen.

Tabela 5.15

Valorile pK_{HIn^+} pentru indicatori Hammett în medii acide

Indicator	Mediu				
	HCl H_2O	HNO_3 H_2O	H_2SO_4 H_2O	$HClO_4$ H_2O	HCOOH
Aminoazobenzen	2,80				
p-Nitroanilină	1,11	1,11	1,11	1,11	
o-Nitroanilină	−0,17	−0,20	−0,13	−0,19	−0,17
p-Cloro-*o*-nitroanilină	−0,91	−0,97	−0,85	−0,91	−0,94
p-Nitrodifenilamină			−2,38		−2,51
2,4-Dicloro-6-nitro-anilină			−3,22	−3,18	−3,31
p-Nitroazobenzen			−3,35	−3,35	−3,29
2,4-Dinitroanilină			−4,38	−4,43	
p-Benzoildifenil			−6,19		
Antrachinonă			−8,15		
2, 4, 6-Trinitroanilină			9,29		

Pentru a încerca dacă funcțiile Hammett sînt valabile într-un mediu oarecare, se studiază regularitatea variației termenului ce conține efectul mediului $\frac{m\gamma^*_{HIn^+}}{m^*_{In}}$ pentru diferiți indicatori cu același tip de sarcină atunci cînd se modifică compoziția solventului. Din ecuația (83) reiese că:

$$pK^*_{HIn} - pK_{HIn} = \lg {}_m\gamma_{H^+} - \lg \frac{m\gamma^*_{HIn^+}}{m\gamma^*_{In}} \qquad (88)$$

egalitate în care se cunoaște diferența constantelor de disociere în mediul respectiv (K^*_{HIn}) și apă (K_{HIn}).

Utilizarea funcțiilor Hammett pentru o serie de indicatori este justificată numai dacă aceștia prezintă o variație similară a constantelor de disociere cu compoziția mediului. Studiul efectuat de C. L. De Ligny și colaboratorii [75] asupra unei serii de indicatori în metanol-apă, a arătat că diferențele au fost mari (0,86 unități de *p*H în 94% metanol), chiar în cazul unor indicatori cu același tip de sarcină și structuri apropiate. În general, funcțiile Hammett pot fi utilizate satisfăcător aproape exclusiv în solvenți cu constantă dielectrică mare, în medii acide și puternic acide.

Alți autori [76] consideră ca funcții utile H_0 și H_- pot fi stabilite în amestecuri apoase ale alcoolilor, acetonei, dioxanului etc. printr-o selecție judicioasă a indicatorilor. Trebuie remarcat că deși au fost efectuate un mare număr de studii teoretice și experimentale în acest sens [77], [78], [79], funcțiile de aciditate care să permită determinarea cu o precizie acceptabilă a *p*H-ului se referă în prezent numai la soluții apoase.

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 5.1

Valorile *p*H(*S*) ale soluţiilor tampon standarde primare între 0 şi 95°C

t°C	KH tartrat (sat 25°C)	KH ftalat 0,05 *m*	KH_2PO_4 0,025 *m* Na_2HPO_4 0,025 *m*	KH_2PO_4 0,008695 *m* Na_2HPO_4 0,03034 *m*	Borax 0,01 *m*
0	—	4,003	6,984	7,534	9,464
5	—	3,999	6,951	7,500	9,395
10	—	3,998	6,923	7,472	9,332
15	—	3,999	6,900	7,448	9,276
20	—	4,002	6,881	7,429	9,225
25	3,557	4,008	6,865	7,413	9,180
30	3,552	4,015	6,853	7,400	9,139
35	3,549	4,024	6,844	7,389	9,102
40	3,547	4,035	6,838	7,380	9,068
45	3,547	4,047	6,834	7,373	9,038
50	3,549	4,060	6,833	7,367	9,011
55	3,554	4,075	6,834	—	8,985
60	3,560	4,091	6,836	—	8,962
70	3,580	4,126	6,845	—	8,921
80	3,609	4,164	6,859	—	8,885
90	3,650	4,205	6,877	—	8,850
95	3,674	4,227	6,886	—	8,833

ANEXA 5.2

Valorile *pa*H ale unor standarde secundare apoase, la temperaturi cuprinse între 0° şi 95°C

t °C	$KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2\,H_2O$ 0,05 *m*	$Ca(OH)_2$ saturat la 25°C	*t* °C	$KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2\,H_2O$ 0,05 *m*	$Ca(OH)_2$ saturat la 25°C
0	1,666	13,423	45	1,700	11,841
5	1,668	13,207	50	1,707	11,705
10	1,670	13,003	55	1,715	11,574
15	1,672	12,810	60	1,723	11,449
20	1,675	12,627	70	1,743	
25	1,679	12,454	80	1,766	
30	1,683	12,289	90	1,792	
35	1,688	12,133	95	1,806	
40	1,694	11,984			

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 5.3

Valorile *p*aH ale unor soluţii tampon cu tărie ionică ridicată în apă între 0 şi 40°C

Soluţia tampon	Diluţia	Conduct. χ	0	10	20	25	30	40
	1/1	0,1126	2,066	2,072	2,080	2,084	2,089	2,096
	1/1,5	0,0777	2,267	2,272	2,278	2,282	2,286	2,293
HCl 0,01 *m*	1/2	0,0587	2,400	2,405	2,411	2,414	2,417	2,423
KCl 1,1 *m*	1/2,5	0,0479	2,500	2,505	2,509	2,513	2,516	2,521
	1/4	0,0308	2,704	2,707	2,711	2,714	2,716	2,720
	1/5	0,0250	2,799	2,802	2,806	2,809	2,814	2,814
	1/10	0,0129	3,088	3,090	3,094	3,095	3,096	3,098
	1/1	0,1121	3,591	3,590	3,599	3,608	3,616	3,638
	1/1,5	0,0790	3,642	3,639	3,646	3,654	3,661	3,683
KH ftalat	1/2	0,0606	3,687	3,682	3,689	3,695	3,703	3,722
0,1 *m*	1/2,5	0,0505	3,711	3,706	3,712	3,719	3,727	3,748
KCl 1,0 *m*	1/4	0,0320	3,779	3,769	3,774	3,780	3,787	3,806
	1/5	0,0262	3,805	3,797	3,799	3,806	3,812	3,831
	1/10	0,0137	3,899	3,888	3,890	3,895	3,901	3,911
	1/20	0,0072	3,978	3,966	3,967	3,972	3,978	3,989
	1/1	0,1152	4,818	4,800	4,797	4,799	4,802	4,817
	1/1,5	0,0816	4,844	4,822	4,816	4,817	4,819	4,832
KH ftalat	1/2	0,0640	4,870	4,846	4,837	4,838	4,842	4,856
K_2 ftalat	1/2,5	0,0529	4,894	4,896	4,860	4,860	4,864	4,877
0,1 *m*	1/4	0,0342	4,949	4,923	4,913	4,914	4,917	4,933
KCl 0,1 *m*	1/5	0,0280	4,977	4,951	4,939	4,940	4,946	4,961
	1/10	0,0146	5,064	5,038	5,027	5,029	5,033	5,053
	1/20	0,0076	5,142	5,117	5,107	5,109	5,115	5,139
KH_2PO_4	1/1	0,1170	6,650	6,598	6,560	6,545	6,537	6,530
K_2HPO_4	1/1,5	0,0829	6,707	6,652	6,613	6,597	6,589	6,579
0,1 *m*	1/2	0,0643	6,746	6,692	6,651	6,634	6,623	6,615
KCl 1,0 *m*	1/2,5	0,0530	6,778	6,721	6,680	6,663	6,654	6,644

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 5.3 (continuare)

Soluția tampon	Diluția	Conduct. χ	0	10	20	25	30	40
	1/4	0,0342	6,841	6,783	6,741	6,723	6,713	6,703
KH_2PO_4	1/5	0,0280	6,871	6,811	6,768	6,751	6,742	6,732
K_2HPO_4 0,1 *m*	1/10	0,0147	6,957	6,896	6,853	6,836	6,826	6,815
KCl 1,0 *m*	1/20	0,0076	7,033	6,972	6,929	6,912	6,902	6,891
	1/1	0,1131	9,313	9,189	9,089	9,045	9,005	8,936
	1/1,5	0,0788	9,321	9,195	9,096	9,051	9,011	8,943
H_3BO_3 0,2 *m*	1/2	0,0605	9,330	9,204	9,103	9,059	9,018	8,949
KCH 0,1 *m*	1/2,5	0,0489	9,338	9,211	9,110	9,065	9,025	8,956
KCl 1,0 *m*	1/4	0,0313	9,357	9,228	9,127	9,083	9,042	8,972
	1/5	0,0255	9,386	9,237	9,135	9,091	9,050	8,980
	1/10	0,0133	9,393	9,264	9,161	9,116	9,076	9,004
	1/20	0,0068	9,419	9,288	9,185	9,139	9,098	9,025
	1/1	0,1152	9,923	9,798	9,690	9,643	9,606	9,534
	1/1,5	0,0816	9,982	9,852	9,743	9,695	9,656	9,584
Li_2CO_3 0,1 *m*	1/2	0,0640	10,025	9,893	9,782	9,733	9,694	9,620
$HKCO_3$	1/2,5	0,0529	10,057	9,925	9,813	9,764	9,725	9,651
0,1 *m*	1/4	0,0342	10,126	9,993	9,878	9,829	9,789	9,715
KCl 1,0 *m*	1/5	0,0281	10,158	10,024	9,910	9,860	9,820	9,745
	1/10	0,0146	10,252	10,115	10,0	9,951	9,909	9,834
	1/20	0,0076	10,333	10,197	10,081	10,031	9,991	9,914
	1/1	0,1287	13,788	13,380	13,012	12,841	12,67	12,37
	1/1,5	0,0895	13,610	13,201	12,832	12,660	12,49	12,19
KOH 0,1 *m*	1/2	0,0692	13,489	13,079	12,710	12,538	12,37	12,07
KCl 1,0 *m*	1/2,5	0,0564	13,397	12,987	12,617	12,445	12,28	11,98
	1/4	0,0361	13,206	12,795	12,425	12,253	12,09	11,78
	1/5	0,0290	13,115	12,705	12,335	12,163	12,0	11,69
	1/10	0,0153	12,838	12,427	12,057	11,886	11,72	11,42

Scanned with OKEN Scanner

Valorile *pa*H* ale cîtorva soluții tampon în amestecuri metanol-apă la 25°C

Soluție tampon	Alcool %											Bibl.
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
$H_2C_2O_4$ 0,01 *m* $NH_4HC_2O_4$ 0,01 *m*	2,15	2,19	2,25	2,30	2,38	2,47	2,58	2,76	3,13	3,73	5,79	[1]
Acid succinic 0,01 *m* LiH succinat 0,01 *m*	4,12	4,30	4,48	4,67	4,87	5,07	5,30	5,57	6,01	6,73	8,75	
CH_3COOH m_1 %	0	—	8,1	—	16,3	—	33,3	—	52,1	68,1		
CH_3COONa m_1 m_1	0,0107	—	0,0109	—	0,0110	—	0,0112	—	0,0116	0,0121		
KCl 0,01 m *pa*H*	4,69	—	4,80	—	4,93	—	5,24	—	5,64	6,06		[2]
KH_2PO_4 m_1 m_1	0,00250	—	0,00254	—	0,00258	—	0,00264	—	0,00275	0,00287		
Na_2HPO_4 m_1 KCl 0,01 m *pa*H*	7,01	—	7,19	—	7,38	—	7,76	—	8,21	8,71		
KH_2 citrat 0,0231 *m* HCl 0,01185 *m*	3,06	—	—	—	—	—	—	—	—	—		[3]
KH_2 citrat 0,0227 *m* HCl 0,01166 *m*	—	3,20	—	—	—	—	—	—	—	—		
KH_2 citrat 0,0224 *m* HCl 0,01147 *m*	—	—	3,53	—	—	—	—	—	—	—		
KH_2PO_4 0,0249 *m* NaOH 0,01246 *m* KCl 0,00496 *m*	7,19	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
KH_2PO_4 0,0245 *m* NaOH 0,01223 *m* KCl 0,00487 *m*	—	7,19	—	—	—	—	—	—	—	—		
KH_2PO_4 0,0241 *m* NaOH 0,01204 *m* KCl 0,00484 *m*	—	—	7,42	—	—	—	—	—	—	—		

1. De Ligny, C.L., Luyks, P.F.M., Rehbach, M., Wieneke, A.A., „Rec. Trav. Chim. Pays-Bas", *79*, 699, 713 (1960).
2. Bates, R. G., Paabo M., Robinson, R. A., „J. Phys. Chem.", *67*, 1833 (1963).
3. Parks, R. L., Crockford, M. D., Knight, S. B., „J. Elisha Mitchell Sci. Soc.", *73*, 289 (1957).

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 5.5

Valorile *pa*H* ale cîtorva soluții tampon în amestecuri etanol-apă la 25°C

Soluție tampon	Alcool % / *pa*H*						
CH_3COOH m_1 CH_3COONa $m_{1/2}$ NaCl $m_{1/4}$	%	0	16,2	33,2	52,0	73,4	85,4
	m_1	0,0201	0,0206	0,0212	0,0212	0,0221	0,0234
	*pa*H*	4,41	4,64	4,99	5,40	6,07	6,65
$H_2C_2O_4$ 0,01 m $LiHC_2O_4$ 0,01 m	%	0	30	50	71,89	100	—
	*pa*H*	2,14	2,32	2,51	2,98	—	—
Acid succinic 0,01 m Lisuccinat 0,01 m	*pa*H*	4,12	4,70	5,07	5,71	—	—
Acid salicilic 0,01 m Lisalicilat 0,01 m	*pa*H*	—	—	—	—	8,32	—
Acid dietilbarbituric 0,01 m Lidietilbarbiturat 0,01 m		—	—	—	—	13,33	—

ANEXA 5.6

Valorile *pa*H* ale soluțiilor de ftalat acid de K 0,01 m+KCl (m) în amestecuri metanol-apă

CH_3OH %	m_{KCl}	15	20	25	30	35
0	0,0	4,109	4,109	4,112	4,120	4,131
	0,05	4,006	4,006	4,009	4,017	4,028
	0,1	3,955	3,955	3,958	3,966	3,977
	0,2	3,889	3,890	3,893	3,902	3,913
	0,3	3,842	3,843	3,847	3,856	3,867
	0,4	3,823	3,824	3,828	3,837	3,848
	0,5	3,794	3,795	3,800	3,809	3,821
	0,6	3,783	3,784	3,790	3,799	3,811
	0,7	3,764	3,765	3,772	3,781	3,793
	0,8	3,749	3,750	3,758	3,767	3,779
	0,9	3,731	3,732	3,741	3,750	3,763
	1,0	3,721	3,722	3,731	3,740	3,753
10	0,0	4,377	4,377	4,380	4,388	4,399
	0,05	4,257	4,257	4,260	4,268	4,279
	0,1	4,187	4,187	4,190	4,198	4,209
	0,2	4,103	4,104	4,108	4,117	4,128
	0,3	4,058	4,059	4,063	4,072	4,083
	0,4	4,020	4,021	4,025	4,034	4,045
	0,5	3,992	3,993	3,998	4,019	4,019
	0,6	3,962	3,963	3,969	3,978	3,990
	0,7	3,940	3,941	3,948	3,957	3,969
	0,8	3,921	3,932	3,930	3,939	3,951
	0,9	3,904	3,905	3,914	3,923	3,936
	1,0	3,898	3,899	3,908	3,917	3,930
20	0,0	4,642	4,639	4,640	4,646	4,656
	0,05	4,459	4,456	4,457	4,463	4,473
	0,1	4,382	4,379	4,380	4,386	4,396
	0,2	4,294	4,291	4,293	4,300	4,310

Scanned with OKEN Scanner

(Continuare la anexa 5.6)

CH_3OH %	m_{KCl}	15	20	25	30	35
20	0,3	4,238	4,235	4,237	4,244	4,254
	0,4	4,201	4,198	4,200	4,207	4,217
	0,5	4,163	4,160	4,163	4,171	4,181
	0,6	4,136	4,133	4,137	4,145	4,155
	0,7	4,114	4,111	4,116	4,124	4,134
	0,8	4,104	4,101	4,107	4,115	4,125
	0,9	4,089	4,087	4,093	4,102	4,112
	1,0	4,066	4,063	4,070	4,080	4,090
40	0,0	5,100	5,094	5,094	5,097	5,107
	0,05	4,876	4,870	4,870	4,873	4,883
	0,1	4,738	4,732	4,732	4,735	4,745
	0,2	4,614	4,608	4,609	4,613	4,623
	0,3	4,561	4,555	4,556	4,560	4,570
	0,4	4,513	4,507	4,508	4,512	4,522
	0,5	4,745	4,469	4,471	4,476	4,486
	0,6	4,449	4,443	4,446	4,451	4,461
	0,7	4,428	4,422	4,426	4,431	4,441
	0,8	4,408	4,402	4,407	4,412	4,422
	0,9	4,395	4,389	4,395	4,401	4,411
50	0,0	5,341	5,333	5,332	5,334	5,343
	0,05	5,039	5,031	5,030	5,032	5,041
	0,1	4,895	4,887	4,886	4,888	4,897
	0,2	4,762	4,754	4,754	4,757	4,766
	0,3	4,667	4,659	4,659	4,662	4,671
	0,4	4,615	4,607	4,607	4,610	4,619
	0,5	4,569	4,561	4,562	4,566	4,575
	0,6	4,537	4,529	4,531	4,535	4,544
	0,7	4,500	4,492	4,495	4,499	4,508
	0,8	4,476	4,468	4,478	4,476	4,486
	0,9	4,453	4,445	4,450	4,454	4,464
60	0,0	5,636	5,627	5,625	5,626	5,635
	0,05	5,211	5,202	5,200	5,201	5,210
	0,1	5,041	5,032	5,030	5,031	5,040
	0,2	4,900	4,892	4,890	4,892	4,901
	0,3	4,823	4,813	4,812	4,814	4,823
	0,4	4,771	4,761	4,760	4,762	4,771
	0,5	4,729	4,720	4,720	4,723	4,732
	0,6	4,698	4,689	4,690	4,693	4,702
	0,7	4,670	4,661	4,663	4,667	4,676
80	0,0	6,408	6,396	6,393	6,392	6,400
	0,05	5,605	5,593	5,590	5,589	5,597
	0,075	5,475	5,463	5,460	5,459	5,467
	0,1	5,389	5,377	5,373	5,373	5,381
	0,15	5,271	5,259	5,255	5,255	5,263
	0,2	5,197	5,185	5,180	5,181	5,190
90	0,0	7,126	7,109	7,105	7,103	7,111
	0,05	5,837	5,824	5,820	5,818	5,826
	0,06	5,680	5,667	5,663	5,661	5,669
	0,07	5,590	5,577	5,573	5,571	5,579
	0,075	5,558	5,545	5,541	5,539	5,547
	0,08	5,501	5,497	5,492	5,491	5,499
	0,09	5,441	5,428	5,423	5,422	5,430

Scanned with OKEN Scanner

Amestecuri tampon universale *ANEXA 5.7*

Soluţii iniţiale	Domeniul de pH	Bibliografie
HCl 0,2 *m*, KCl 0,2 *m*	1,0 — 2,2	
HCl 0,1 *m*, KH ftalat 0,1 *m*	2,2 — 4,0	
NaOH 0,1 *m*, KH ftalat 0,1 *m*	4,0 — 6,0	Clark-Lubs
NaOH 0,1 *m*, KH_2PO_4 0,1 *m*	6,0 — 8,0	[1]
NaOH 0,1 *m*, H_3BO_3 0,1 *m*, KCl 0,1 *m*	7,8 —10,0	
HCl 0,1 m glicină 0,1 *m*, NaCl 0,1 *m*	1,04— 3,34	
Na_2 citrat 0,1 *m*, HCl 0,1 *m*	2,27— 4,96	
Na_2 citrat 0,1 *m*, NaOH 0,1 *m*	4,96— 6,33	
KH_2PO_4 0,066 *m*, Na_2HPO_4 $2H_2O$ 0,066 *m*	5,59— 8,04	Sörensen-
Borax 0,05 *m*, H_3BO_3 0,2 *m*, NaCl 0,05 *m*	7,36— 9,24	Palitzsch
Borax 0,05 *m*, HCl 0,1 *m*	7,62— 9,24	[2], [3]
Borax 0,05 *m*, NaOH 0,1 *m*	9,24—11,07	
NaOH 0,1 *m*, glicină 0,1 *m*, NaCl 0,1 *m*	8,24—10,14	
KH citrat 01, *m*, HCl 0,1 *m*	2,20— 3,60	
KH citrat 0,1 *m*, acid citric 0,1 *m*	2,20— 3,60	
KH citrat 0,1 *m*, NaOH 0,1 *m*	3,80— 6,00	
KH citrat 0,1 *m*, borax 0,05 *m*	3,80— 6,00	Kolthoff-
KH_2PO_4 0,1 *m*, borax 0,05 *m*	6,00— 9,20	Wleeschhouwer
Na_2CO_3 0,05 *m*, borax 0,05 *m*	9,20—11,00	[4]
Na_2HPO_4 0,1 *m*, NaOH 0,1 *m*	11,00—12,00	

1. Clark, W. M., *„The determination of hydrogen ions"*, Baltimore, 1928.
2. Sörensen, S. P. L., „Biochem. Z.", *21*, 141 (1909), *22*, 352 (1909).
3. Palitzsch, S., „Biochem. Z.", *70*, 333 (1915).
4. Kolthoff, I.M., Vleeschouwer, J. J., „Biochem. Z.", *179*, 410 (1926) *183*, 444 (1922)

Soluţii tampon după Clark şi Lubs la 25°C *ANEXA 5.7, a*

25 ml KCl 0,2 *m* + *x* ml HCl 0,2 *m* (la 200 ml soluţie)			50 ml KH ftalat 0,1 *m* + *x* ml HCl 0,1 *m* (la 100 ml soluţie)		
pH	*x*	Capacitate tampon	pH	*x*	Capacitate tampon
1,0	67,0	0,31	2,2	49,5	—
1,1	52,8	0,24	2,3	45,8	0,036
1,2	42,5	0,19	2,4	42,2	0,035
1,3	33,6	0,16	2,5	38,8	0,034
1,4	26,6	0,13	2,6	35,4	0,033
1,5	20,7	0,10	2,7	32,1	0,032
1,6	16,2	0,077	2,8	28,9	0,032
1,7	13,0	0,060	2,9	25,7	0,033
1,8	10,2	0,049	3,0	22,3	0,034
1,9	8,1	0,037	3,1	18,8	0,033
2,0	0,5	0,030	3,2	15,7	0,030
2,1	5,1	0,026	3,3	12,9	0,026
2,2	3,9	0,022	3,4	10,4	0,023
			3,5	8,2	0,020
			3,6	6,3	0,018
			3,7	4,5	0,017
			3,8	2,9	0,015
			3,9	1,4	0,014
			4,0	0,1	0,014

Scanned with OKEN Scanner

Continuare la anexa 5.7

50 ml KH ftalat 0,1 *m*+*x* ml NaOH 0,1 *m*
(la 100 ml soluţie)

pH	*x*	Capacitate tampon
4,1	1,3	0,016
4,2	3,0	0,017
4,3	4,7	0,018
4,4	6,6	0,020
4,5	8,7	0,022
4,6	11,1	0,025
4,7	13,6	0,027
4,8	16,5	0,029
4,9	19,4	0,030
5,0	22,6	0,031
5,1	25,5	0,031
5,2	28,8	0,030
5,3	31,6	0,026
5,4	34,1	0,025
5,5	36,6	0,023
5,6	38,8	0,020
5,7	40,6	0,017
5,8	42,3	0,015
5,9	43,7	0,013

50 ml 0,1 *m* KH_2PO_4+*x* ml NaOH NaOH 0,1 *m*
(la 100 ml soluţie)

pH	*x*	Capacitate tampon
5,8	3,6	—
5,9	4,6	0,010
6,0	5,6	0,011
6,1	6,8	0,012
6,2	8,1	0,013
6,3	9,7	0,017
6,4	11,6	0,021
6,5	13,9	0,024
6,6	16,4	0,027
6,7	19,3	0,030
6,8	22,4	0,033
6,9	25,9	0,033
7,0	29,1	0,031
7,1	32,1	0,028
7,2	34,7	0,025
7,3	37,0	0,022
7,4	39,1	0,020
7,5	40,9	0,016
7,6	42,4	0,013
7,7	43,5	0,011
7,8	44,5	0,009
7,9	45,3	0,008
8,0	46,1	—

50 ml amestec de KCl 0,1 *m*+H_3BO_3 0,1 *m*+*x* ml NaOH 0,1 *m*
(la 100 ml soluţie)

pH	*x*	Capacitate tampon
8,0	3,9	—
8,1	4,9	0,010
8,2	6,0	0,011
8,3	7,2	0,013
8,4	8,6	0,015
8,5	10,1	0,016
8,6	11,8	0,018
8,7	13,7	0,020
8,8	15,8	0,022
8,9	18,1	0,025
9,0	20,8	0,027
9,1	23,6	0,028
9,2	26,4	0,029
9,3	29,3	0,028
9,4	32,1	0,027
9,5	34,6	0,024
9,6	36,9	0,022
9,7	38,9	0,019
9,8	40,6	0,016
9,9	42,2	0,015
10,0	43,7	0,014
10,1	45,0	0,013
10,2	46,2	—

Scanned with OKEN Scanner

Soluții tampon după Kolthoff și Vleeschhouwer la 25°C

HCl 0,1 *n* (A)+citrat monopotasic 0,1 *M* (B) (24,8 g citrat monohidratat sau 23,0 g citrat anhidru la 1) 50 ml B+*x* ml (A), adus la semn în balon cotat de 100 ml

x	49,7	43,4	36,8	30,2	23,6	17,2	10,7	4,2
*p*H	2,2	2,4	2,6	2,8	3	3,2	3,4	3,6

NaOH 0,1 *n* (A)+citrat monopotasic 0,1 *M* (B) (idem, ca mai sus)

x	2,0	9,0	16,3	23,7	31,5	39,2	46,7	54,2	61,0	68,0	74,4	81,2
*p*H	3,8	4	4,2	4,4	4,6	4,8	5	5,2	5,4	5,6	5,8	6,0

Acid citric 0,1 *M*(A)+citrat monopotasic 0,1 *M*(B) (21,0 g/l acid citric; 24,8 g/l citrat monohidratat sau 23,0 g/l citrat anhidru) *x* ml(*A*)+(100−*x*) ml(B)

x	91,1	81,5	71,5	59,6	46,4	31,6	18	4,3
*p*H	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4	3,6

$Na_2B_4O_7$ 0,05 *M*(A)+citrat monopotasic 0,1 *M*(B) 50 ml B+*x* ml(A) adus la semn în balon cotat de 100 ml

x	1,3	8,8	17,2	27,0	36,0	45,6	54,8	62,4	69,8	76,6	83,4	88,2
*p*H	3,8	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4	5,6	5,8	6,0

KH_2PO_4 0,1 *M*(A)+$Na_2B_4O_7$ 0,05 *M*(B) *x* ml(A)+(100−*x*) ml(B)

x	87,7	83,0	77,0	71,2	65,8	61,0	56,6	53,6	
*p*H	6,0	6,2	6,4	6,6	6,8	7,0	7,2	7,4	
x	50,8	48,0	45,0	42,4	38,0	32,0	24,8	13,2	0
*p*H	7,6	7,8	8,0	8,2	8,4	8,6	8,8	9,0	9,2

$Na_2B_4O_7$ 0,05 *M*(A)+Na_2CO_3 0,05 *M*(B) (idem, ca mai sus)

x	100	64,3	44,5	33,3	24,6	17,85	13,1	8,5	5,25	2,70
*p*H	9,2	9,4	9,6	9,8	10,0	10,2	10,4	10,6	10,8	11

Na_2HPO_4 0,1 *M*(A)+NaOH 0,1 *n* (B) 50 ml (A)+*x* ml (B) adus la semn în balon cotat de 100 ml

x	8,26	12,0	17,34	24,50	33,3	43,2
*p*H	11,0	11,2	11,4	11,6	11,8	12,0

Scanned with OKEN Scanner

Soluţii tampon după Sörensen-Palitzsch la 25°C

x ml A + (100 − x) ml B

CH_2NH_2COOH 0,1 M în NaCl 0,1 n (A) + HCl 0,1 n (B) (7,505 g glicină + 5,85 g NaCl la 1)

x	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
pH	1,04	1,15	1,25	1,42	1,64	1,93	2,28	2,61	2,92	3,34

Citrat disodic 0,1 M(A) + HCl 0,1 n(B)

x	33,3	40	45	47,5	50	55	60	70	80	90	100
pH	2,27	2,97	2,26	3,53	3,69	3,95	4,16	4,45	4,65	4,83	4,96

Citrat disodic 0,1 M(A) + NaOH 0,1 n(B)

x	100	95	90	80	70	60	55
pH	4,96	5,02	5,11	5,31	5,57	5,97	6,33

KH_2PO_4 1/15 M(A) + Na_2HPO_4 $2H_2O$ 1/15 M(B)

x	95	90	80	70	60	50	40	30	20	10	5
pH	5,59	5,91	6,24	6,47	6,64	6,81	6,98	7,17	7,38	7,73	8,04

$Na_2B_4O_7$ 10 H_2O 0,05 m(A) + HCl 0,1 m

x	52,5	55	57,5	60	65	70	75	80	85	90	95	100
pH	7,62	7,94	8,14	8,29	8,51	8,68	8,80	8,91	9,01	9,09	9,17	9,24

NaOH 0,1 n(A) + $Na_2B_2O_7$ 10 H_2O 0,05 M(B)

x	100	90	80	70	60	50
pH	9,24	9,36	9,50	9,68	9,97	11,07

NaOH 0,1 n (A) glicină 0,1 M(B)

x	97,5	95	90	80	70	60
pH	8,24	8,57	8,93	9,36	9,71	10,14

H_3BO_3 0,2 M + NaCl 0,05 n(A) + $Na_2B_4O_7$ 10 H_2O 0,05 M(B)

x	10	15	20	25	30	35	45	55	60	70	80	90	100
pH	7,36	7,60	7,78	7,94	8,08	8,20	8,41	8,60	8,69	8,84	8,98	9,11	9,24

Scanned with OKEN Scanner

Amestecuri tampon pentru 50% metanol *ANEXA 5.8*

$KH_3(C_2O_4)_2 2H_2O$ 0,05 *m* + KCl 0,25*m*	*m*	ox. KCl	0,05 0,25	0,04 0,2	0,03 0,15	0,02 0,1	0,01 0,05
	χ		0,0150	0,0128	0,0099	0,0071	0,0037
	*p*H*		1,940	1,990	2,060	2,170	2,370
$Na_2B_4O_7 10H_2O$ 0,1 *m* + KCl 0,5 *m*	*m*	B KCl	0,1 0,5	0,06 0,3	0,04 0,2	0,02 0,1	0,01 0,05
	χ		0,0241	0,0163	0,0114	0,0065	0,0035
	*p*H*		9,305	9,310	9,320	9,350	9,380
KH ftalat K_2 ftalat 0,1 *m* KCl 0,5 *m*	*m*	Ft KCl	0,1 0,5	0,06 0,3	0,04 0,2	0,02 0,1	0,01 0,05
	χ		0,0281	0,018	0,0128	0,0071	0,0036
	*p*H*		5,880	5,960	6,120	6,357	6,546
Urotropină 1 *m* + KCl 0,5 *m*	*m*	U KCl	1 0,5	0,6 0,3	0,4 0,2	0,2 0,1	0,1 0,05
	χ		0,0174	0,0129	0,0097	0,0054	0,003
	*p*H*		8,550	8,340	8,200	7,980	7,780
KH ftalat 0,2 *m*	*m*	0,2	0,15	0,1	0,005	0,01	
	χ	0,0068	0,0056	0,0039	0,0021	0,0005	
	*p*H*	4,935	4,980	5,040	5,150	5,320	
CH_3COOH CH_3COOK 1 *m*	*m*	1	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
	χ	0,0285	0,0167	0,0140	0,011	0,0078	0,004
	*p*H*	5,300	5,355	5,370	5,385	5,410	5,460
KH ftalat K_2 ftalat 0,1 *m*	*m*	0,1	0,06	0,04	0,02	0,01	
	χ	0,0079	0,0052	0,0037	0,0014	0,0001	
	*p*H*	6,315	6,420	6,500	6,660	6,900	
NH_4Cl NH_4OH 0,8 *m*	*m*	0,8	0,5	0,3	0,2	0,1	0,05
	χ	0,0340	0,0236	0,0149	0,0103	0,0046	0,0003
	*p*H*	9,148	9,076	9,023	8,985	8,900	8,850

Amestecuri tampon pentru 90% metanol *ANEXA 5.8*

KCl KH ftalat 0,05 *m* K_2 ftalat	*m*	0,05	0,025	0,01	0,005	0,002	0,001
	χ	0,0041	0,0025	0,0011	0,0007	0,0003	0,0002
	*p*H*	8,420	0,600	8,825	9,030	9,241	9,305
NH_4Cl NH_4OH 0,2 *m*	*m*	0,2	0,1	0,005	0,025	0,01	
	χ	0,0084	0,0047	0,0026	0,0014	0,0006	
	*p*H*	8,990	8,865	8,795	8,745	8,705	
CH_3COOH CH_3COOK 0,2 *m*	*m*	0,2	0,15	0,1	0,05	0,025	0,01
	χ	0,0064	0,0052	0,0035	0,0021	0,0008	0,0005
	*p*H*	7,165	7,185	7,210	7,240	7,285	7,310
Urotropină 1 *m* + KCl 0,05 *m*	*m*	U KCl	1 0,05	0,5 0,025	0,1 0,005		
	χ		0,0021	0,0013	0,0003		
	*p*H*		9,590	9,385	8,925		

În anexa 5.8. s-au utilizat notațiile Ox. — $KH_3(C_2O_4)_2 2H_2O$; B — $Na_2B_4O_7 10H_2O$; Ft — KH ftalat + K_2ftalat și U — urotropină.

ANEXA 5.9

Caracteristicile citorva indicatori uzuali

Indicatorul	Domeniul de viraj, pH	Culoare acid-bază	Lungimea de undă, Å	Tipul de sarcină	i_s
Roşu o-crezol	0,2—1,8	roşu-galben	5720	$A^{\mp}\ B^{\mp-}$	1
Albastru timol	1,2—2,8	roşu-galben	5740	$A^{\mp}\ B^{\mp-}$	1
Tropeolin OO	1,3—3,2	roşu-galben		$A^{\mp}\ B^{-}$	—1
2,4-Dinitrofenol	2,4—4,0	incolor-galben		$A^{\mp}\ B^{-}$	—1
Galben dimetil	2,9—4,0	roşu-galben		$A^{+}\ B^{\circ}$	—1
Metiloranj	3,1—4,4	roşu-oranj		$A^{\mp}\ B^{-}$	—1
Albastru Br. fenol	3,0—4,6	galben-albastru	5920	$A^{\mp}$–$B^{\mp}$=	3
Roşu naftil	3,7—5,0	roşu-galben		$A^{+}\ B^{\circ}$	—1
Verde Br. crezol	4,0—5,6	galben-albastru	6170	$A^{\mp}$–$B^{\mp}$=	3
Roşu metil	4,4—6,2	roşu-galben	5300	$A^{\circ}\ B^{-}$	1
Purpură Br. crezol	5,2—6,8	galben-purpuriu	5910	$A^{\mp}$–$B^{\mp}$=	3
Roşu Cl. fenol	5,4—6,8	galben-roşu	5730	$A^{\mp}$–$B^{\mp}$=	3
Albastru Br. timol	6,2—7,6	galben-albastru	6170	$A^{\mp}$–$B^{\mp}$=	3
p-nitrofenol	5,0—7,0	incolor-galben		$A^{\circ}\ B^{-}$	1
Roşu fenol	6,4—8,0	galben-roşu	5580	$A^{\mp}$–$B^{\mp}$=	3
Roşu neutru	6,8—8,0	roşu-galben	5330	$A^{+}\ B^{\circ}$	—1
Acid rosolic	6,8—8,0	galben-roşu		$A^{\circ}\ B^{-}$	1
Roşu crezol	7,2—8,8	galben-roşu	5720	$A^{\mp}$–$B^{\mp}$=	3
Tropeolin OOO	7,6—8,9	galben-roşu		$A^{\mp}\ B^{-}$	—1
Albastru timol	8,0—9,6	galben-albastru	5440	$A^{\mp}$–$B^{\mp}$=	3
Fenolftaleină	8,0—10	incolor-roşu	5530	$A^{-}\ B^{=}$	3
Timolftaleină	9,4—10,6	incolor-albastru	5980	$A^{-}\ B^{=}$	3
Albastru de Nil	10,1—11,1	albastru-roşu		$A^{+}\ B^{\circ}$	—1
Galben de alizarină	10—12	galbenţ-liliac		$A^{-}\ B^{=}$	3
Alizarin sulfonat de sodiu	3,7—5,2	galben-violet		$A^{-}\ B^{=}$	3

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. Kolthoff, I. M., *Treatise on Analytical Chemistry* Interscience Publ. N-4, Part. I, cap. 11, 1959.
2. Guggenheim, E. A., „J. Physic. Chem.", *34*, 1758 (1930).
3. Britisch Standard 1647 (1950) British Standards Inst. London.
4. Japanese Industrial Standard Z 8802 (1958).
5. A. S. T. M. Method E 70—52 T American Society for Testing Materials, Phyladelphia, 1952.
6. Bates, R. G., Bower, V. E., „J. Res. Natl. Bur. Stands.", *53*, 283 (1954).
7. Harned, H. S., Thomas, H. C., „J. Am. Chem. Soc.", *57*, 1666 (1935), *58*, 761 (1936).
8. Paabo, M., Robinson, R. A., Bates, R. G., „J. Chem. Eng. Data", *9*, 374 (1964).
9. Luca, C., Enea, O., „Electrochim Acta", *15*, (8), p 1305 (1970).
10. Bonnemay, M. C. R. VI Réunion C. I. T. C. E. Poitiers 1954, p.68.
11. Izmailov, N. A., „Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.", *127*, 104 (1959), *149*, 884, 1364 (1963).
12. Popovych, O., „Anal. Chem.", *38*, 558 (1966).
13. Grnwald, E., Berkowitz, B. J., „J. Am. Chem. Soc.", *73*, 4939 (1951).
14. Gutbezahl, B., Grnwald, E., „J. Am. Chem. Soc.", *75*, 559, 565 (1953).
15. Hamer, W. J., Acree, S. F., „J. Res. Natl. Bur. Std.", *32*, 215 (1944).
16. Bates, R. G., Acree, S. F., „J. Res. Natl. Bur. Std.", *34*, 373 (1945).
17. Manov, G. G., DeLollis, N. J., Lindwal, P. W., Acree, S. F., „J. Res. Natl. Bur. Std.", *36*, 543 (1946).
18. Bates, R. G., „Chimia.", *14*, 111 (1960).
19. Bates, R. G., Guggenheim, E. A., Proc. XX-Conf. I. U. P. A. C., Munich (1959).
20. Bates, R. G., Guggenheim, E. A., „Pure Appl. Chem.", *1*, 163 (1960).
21. Maronny, G., C. R. 87 Congrés. .des Soc. Savantes 1962, p.431.
22. Parks, R. L., Crockford, M. D., Knight, S. B., „J. Elisha Mitchell Sci. Soc.", *73*, 289 (1957).
23. DeLigny, C. L., Luyks, P. F. M., Rehbach, M., Wieneke, A. A., „Rec. Trav. Chim. Pays-Bas", *79*, 699, 713 (1960).
24. Bates, R. G., Paabo, M., Robinson, R. A., „J. Phys. Chem.", *67*, 1833 (1963).
25. Gelsema, W. J., Thése de Docteur 1964.
26. Schwabe, K., „Chimia.", *13*, 385 (1959).
27. Popa, G., Enea, P., Luca, C., „Z. physik. Chem." *230*, 271 (1965).
28. Clark, W .M., *„The determination of hydrogen ions,"* Baltimore, 1928.
29. Sörensen, S. P. L., „Biochem. Z.", *21*, 141 (1909), *22*, 352 (1909).
30. Palitzsch, S., „Biochem. Z.", *70*, 333 (1915).
31. Kolthoff, I. M., Vleeschhouwer, J. J., „Biochem. Z.", *179*, 410 (1926). *183*, 444 (1922).
32. Bates, R. G., *„Determination of pH"* John Wiley Inc. N-4, 1964 cap.5.
33. Luca, C. *pH-ul și aplicațiile lui*. București, Editura tehnică, 1964, cap.4, p.69.
34. Bates, R. G., Pinching, G. D., Smith, E. R., „J. Res. Natl. Bur. Std.", *45*, 418 (1950).
35. Schwabe, K., Geisler, H., „Electrochim. Acta", *12*, 147 (1967).
36. Migal, P. K., Grünberg, N. Ch., „J. Anorg. Chem.", *6*, 727 (1961).
37. Nelson, I. V., Iwamoto, R. T., „Analyt. Chem.", *35*, 867 (1963).
38. DeLigny, C. L., Rehbach, M., „Rec. Trav. Chim. Pays-Bas", 79, 727 (1960,)
39. Popa, Gr., Enea, O., „Rev. Roumaine Chim." (sub tipar) (1969).
40. Guggenheim, E. A., „J. Am. Chem. Soc.", *52*, 1315 (1930).
41. Gelsema, W. J., DeLigny, C. L., Remijnse, A. G., Blijleven, H.A. „Rec. Trav. Chim. Pays-Bas", *85*, 647 (1966).

Scanned with OKEN Scanner

42. Goldman, R. G., Hubbard, D., „J. Rev. Natl. Bur. Std.", *48*, 370 (1952).
43. Dole, M., „J. Am. Chem. Soc.", *54*, 2120, 3095 (1932).
44. Schwabe, K., Dahms, H., Neguyen, Q., Hoffman, G., „Z. Elektrochem.", *66*, 304 (1962).
45. Nicolsky, B. P., „J. Fiz. Khim.", *10*, 495 (1937), *27*, 724 (1953).
46. Dole, M., Wiener, B. Z., „Trans. Electrochem. Soc.," *72*, 107 (1937).
47. Schwabe, K., Dahms, H., „Z. Electrochem.", *65*, 518 (1961).
48. Pchelin, V. A., „J. Fiz. Khim.", *13*, 490 (1939).
49. Bianchi, G., Faita, G., Galli, R., Mussini, T., „Electrochim. Acta", *12*, 439 (1967).
50. Mend, K. K., „Anal. Chem.," *37*, 237 (1965).
51. Maronny, G., Thèse, Paris, 1957 ; „J. Chim. Phys", *56*, 140 (1959).
52. Maronny, G., Valensi, G., *73*e Colloque C.N.R.S. Electrolyse Paris, 1957, p 187.
53. Maronny, G., Valensi, G., Proc. 7th Intern. Comm. Electroch. Thermod. and Kinet., Butteworths London, 1957. p.38.
54. Lewis, G. N., Randall, M., *Thermodynamics*. New York, Mc Graw-Hill 1951. p.398.
55. Douhéret, G., „Bull. Soc. Chim. Fr.", *10*, 3341 (1966).
56. Kolthoff, I. M., *Acid-Base Indicators*. New York, Macmillan Co. 1937, p.234.
57. Ostwald, W., *Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie*, 1894, p.104.
58. Hantzch A., „Z. phys. Chem", 72, 362 (1910).
59. Lund, H., „J. Chem. Soc.", 1844 (1930).
60. Schwarzenbach, G., „Halvetica. Chim. Acta", *20*, 490 (1937).
61. Brode, W. R., *Chemical Spectroscopy*. New York, John Willey, 1943.
62. Kortüm, G., *Kolorimetrie, Photometrie, und Spektrometrie*. Berlin, Springer Verlag, 1962.
63. Brode, W. R., „J. Am. Chem. Soc.", *46*, 581 (1924).
64. Clark, W. M, *The Determination of Hydrogen Ions*. Baltimore, Willams şi Wilkins Co., 1928. cap. 3—8.
65. Kolthoff, I. M., „J. Phys. Chem.", *32*, 1820 (1928),
66. Sendroy, J., Hastings, A. B., „J. Biol. Chem.", *82*, 198 (1929).
67. Bjerrum, N., „Z. Physik. Chem.," 103, 147 (1923).
68. Meretoja, A., „Ann. Acad. Sci. Fennicae.," Ser A II No.12 (1944).
69. Kolthoff, I. M., Guss, L. S., „J. Am. Chem. Soc.", *60*, 2516 (1938).
70. Davies, C. W., „J. Chem. Soc.", 2093 (1938).
71. Bates, R. G., Schwarzenbach, G., „Helv. Chim. Acta", *37*, 1069 (1954).
72. Hammet, L. P., Deyrup, A. J., „J. Am. Chem. Soc.", *54*, 2721 (1932).
73. Hammett, L .P., Paul. M. A., Ibidem, *56*, 827 (1934).
74. Hammett, L. P., „Chem. Rev.", *16*, 67 (1935).
75. DeLigny, G. L., Loriaux, H., Ruiter, A., „Rec. Trav. Chim.", *80*, 725 (1961).
76. Paul, M. A., Long, F. A., „Chem. Rev.", *57*,1 (1957).
77. Long, F. A., Paul, M. A., „Chem. Rev.", *57*, 935 (1957).
78. Kolling, O. W., Stevens, T. L., „Anal. Chem.", *34*, 1653 (1962).
79. Kalidas, C., Palit, S. R., „J. Chem. Soc.," 3998 (1961).
80. Popa, G., Luca, C., Enea, O., „Z. physik. Chem.", *230*, 262 (1965).
81. Popa, Gr., Enea, O., „Z. physik. Chem.", (sub tipar) (1969).

Scanned with OKEN Scanner

Nr. colilor de tipar: 25,25

Întreprinderea poligrafică Sibiu
Şos. Alba Iulia nr. 40
Republica Socialistă România
Comanda nr. 185/2625

Scanned with OKEN Scanner